

**Elektrochemische mediatorgestützte Bleiche:
Molekulare Mechanismen und
Realisierung einer Pilotanlage**

**Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Dipl. Chem. Markus Mickel
aus Lollar

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am:	02. August 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	30. August 2002
Erstgutachter:	Prof. Dr. N. Hampp
Zweitgutachter:	Prof. Dr. A. Greiner

Für Katja, Hans-Jürgen, Karla, Frank und Susanne

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	-4-
2	Material und Methoden	-6-
2.1	Analytische Methoden	-6-
2.1.1	Elektronenspinresonanzspektroskopie	-6-
2.1.1.1	Elektronenspinresonanz	-6-
2.1.1.2	Elektronenspin-Kernspin Wechselwirkung	-8-
2.1.1.3	Aufbau eines ESR-Spektrometers	-9-
2.1.2	Cyclovoltammetrie (stationäre Methode)	-10-
2.1.3	Voltammetrie mit einer rotierenden Scheibenelektrode (konvektive Methode)	-14-
2.1.4	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	-16-
2.1.5	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS)	-18-
2.1.5.1	APCI-Ionisierung	-19-
2.1.5.2	ESI-Ionisierung	-21-
2.1.5.3	Die Ionenfalle	-23-
2.1.6	Bestimmung der Kappa-Zahl χ	-24-
2.2	Synthesen	-26-
2.2.1	Synthese von Guajacylglycerol- β -guajacol -Ether	-26-
2.2.1.1	Stufe 1: Synthese von Benzylvanillin	-26-
2.2.1.2	Stufe 2: Synthese von Ethyl-2-methoxyphenoxy-acetat	-27-
2.2.1.3	Stufe 3: Synthese des β -Hydroxyesters	-28-
2.2.1.4	Stufe 4 Synthese des Carbamats	-30-
2.2.1.5	Stufe 5 Reduktion des Carbamats	-31-
2.2.2	Synthese von Veratrylglycerin- β -guajacol-Ether	-32-
2.3	Naturstoff Holz für die Papierherstellung	-34-
2.3.1	Die Biologie des Holzes	-34-
2.3.2	Aufschluss und Bleichmethoden	-36-
2.3.2.1	Sulfit-Aufschluß	-36-
2.3.2.2	Sulfat-Aufschluss	-37-
2.3.2.3	Bleichung der aufgeschlossenen Zellstoffe	-37-
2.3.2.4	Konzept der EMB-Bleiche	-38-
3	Elektrochemische Mediatorgestützte Delignifizierung	-40-
3.1	Elektrochemische Bleiche mit der Demonstrationsanlage zur elektrochemischen Delignifizierung	-40-
3.1.1	Elektrolysezelle und Elektrolyse	-40-
3.3.2	Durchführung der Bleichsequenzen	-48-
3.3.3	Funktionsweise der Anlage	-51-

3.2	Delignifizierungsergebnisse von Softwood Pulpe mit der Demonstrationsanlage zur elektrochemischen Bleiche	-52-
3.2.1	Allgemeine Versuchsparameter	-52-
3.2.2	Variation des Feststoffgehalts (Pulpemenge)	-53-
3.2.3	Variation der Mediatormenge	-58-
3.2.4	Variation der Reaktionszeit des Delignifizierungsschritts	-60-
3.2.5	Doppeldelignifizierung mit verkürztem elektrochemischen Schritt	-62-
3.3	Helligkeits- und Farbmessungen der Zellstoffproben	-63-
3.3.1	Methode der Farbmessung	-63-
3.3.2	Ergebnisse der Delignifizierungsreaktionen	-64-
3.4	Viskositätsbestimmung der delignifizierten Zellstoffe	-67-
4	Elektrochemische Untersuchungen an Ligninmodellsubstanzen	-69-
4.1	Auswahl der Ligninmodellsubstanzen	-69-
4.2	Vergleichbarkeit von Modellsubstanzen mit nativem Lignin	-72-
4.3	Elektronen-Spin-Resonanz-Untersuchungen der Reaktion von Mediatorradikal mit Modellsubstanzen	-74-
4.3.1	Quantifizierung der ESR-Signale durch RDE-Voltammetrie	-74-
4.3.2	Reaktionsgeschwindigkeit der Modellsubstrate mit Violursäureradikalen	-75-
4.3.3	Zusammenfassung der ESR Ergebnisse	-79-
4.4	RDE-voltammetrische Untersuchungen der Radikalreaktion	-81-
4.4.1	Regenerationsrate der Violursäureradikale nach Substratreaktion	-81-
4.4.2	Zusammenfassung der Messergebnisse der Regenerierungsrate	-82-
4.4.3	Reaktionsstöchiometrie der Radikalreaktion	-83-
4.5	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Radikalreaktion	-85-
4.5.1	Allgemeine Versuchsparameter	-85-
4.5.2	Phenolische Modellsubstanzen	-86-
4.5.2.1	Vanillylalkohol	-87-
4.5.2.2	Guajacol	-90-
4.5.2.3	Guajacylglycerol- β -guajacol-Ether (GG-Ether)	-92-
4.5.3	Benzylalkoholische Ligninmodellsubstanzen	-93-
4.5.3.1	Veratrylalkohol (3,4-Dimethoxybenzylalkohol)	-94-
4.5.3.2	Anisalkohol	-95-
4.5.3.3	Guajacolglycerinether	-96-
4.5.4	Allgemeine benzylalkoholische Substanzen	-97-
4.5.4.1	Benzylalkohol	-98-
4.5.4.2	4-Methylbenzylalkohol	-99-
4.5.4.3	2,4,6-Trimethylbenzylalkohol	-100-

5	LC-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung von Mediatoren mit Ligninmodellsubstanzen	-101-
5.1	Substrat-und Mediatorverhalten bei der LC-MS-Messung	-101-
5.1.1	Chromatographische Auftrennung der Mediatoren und deren Nebenprodukte	-101-
5.1.2	Mediatorsignale in der LC-MS-Analyse	-101-
5.1.3	Ligninmodellsubstanzsignale in der LC-MS-Analyse	-104-
5.1.3.1	Vanillylalkohol	-105-
5.1.3.2	Guajacol	-105-
5.1.3.3	Guajacolglycerin- β -guajacol-Ether	-105-
5.1.3.4	Veratrolglycerin- β -guajacol-Ether	-106-
5.1.3.5	Veratrylalkohol	-107-
5.1.3.6	Guajacolglycerinether	-107-
5.2	LC-MS-Untersuchungen der Reaktion von Mediatorradikalen mit Ligninmodellsubstanzen	-108-
5.2.1	Allgemeine Reaktionsparameter	-108-
5.2.1.1	Guajacol	-108-
5.2.1.2	Vanillylalkohol	-113-
5.2.1.3	Guajacolglycerin-guajacol-Ether (GG-Ether)	-118-
5.2.1.4	Veratrylalkohol	-124-
5.2.1.4	Guajacolglycerinether	-129-
5.2.1.6	Veratrylglycerin-guajacol-Ether	-131-
5.3	Diskussion der LC-MS Untersuchungen unter Berücksichtigung der ESR- und elektroanalytischen Methoden	-138-
5.3.1	Zielsetzung	-138-
5.3.2	Auswertung der LC-MS-Ergebnisse und Vorstellung eines Reaktionsmodells	-139-
5.3.2.1	UV/Vis Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung	-140-
5.2.1.2	Radikalische Intermediate der Modellsubstanzen und der Addukte	-144-
6	Zusammenfassung	-153-
7	Resümee	-159-
8	Literaturverzeichnis	-160-

1 EINLEITUNG

Im Jahre 2000 wurden über 320 Millionen Tonnen Papier hergestellt. Bis zum Jahr 2010 gehen Schätzungen von einem Gesamtpapieraufkommen von über 400 Millionen Tonnen aus [1]. In der weltweiten Papierproduktion liegen Nordamerika, Asien und Westeuropa mit einem Anteil von ca. 30 % nahezu gleichauf, im Papierverbrauch sind Asien und Nordamerika mit 32 bzw. 31 % führend, gefolgt von Westeuropa mit 25 % [1]. Beim Pro-Kopf-Verbrauch liegt Deutschland mit über 200 kg Papier weltweit auf Platz 4. Pro Tonne weißes Papier werden ca. 4 bis zu 40 kg Bleichmittel benötigt, wobei besonders die chlorhaltigen Bleichmittel wie elementares Chlor, Chlordioxid und Natriumhypochlorit ökologisch extrem bedenklich sind. Die Menge an vollständig chlorfrei gebleichtem Papier ist aufgrund der höheren Produktionskosten in den letzten Jahren wieder rückläufig, nachdem sie im Jahre 1994 in Deutschland einen geschätzten Marktanteil von über 50 % hatte. Nach einer Pressemitteilung des BUND [2] stammen von den 3.5 Millionen Tonnen Zellstoff, die 1998 in Deutschland verarbeitet wurden nur knapp 40 % aus einer TCF-Bleiche (total chlorine free). Der Rest des Zellstoffes wurde entweder mit elementarem Chlor gebleicht, was in einer großen Menge von chlororganischen Substanzen in den Abwässern resultiert, oder aber wurde in einem sogenannten „ECF-Bleichprozess (elementary chlorine free) aufgehellt, wobei Chlordioxid das hauptsächlich verwandte Bleichagens darstellt. Die Verwendung von Chlordioxid verursacht nur ca. 20 bis 40 % der Abwasserbelastung an chlororganischen Stoffen bei gleicher Papierqualität im Vergleich zur klassischen Chlorbleiche, ist aber 2 bis 4 mal kostenintensiver [3], da Chlordioxid aufgrund seiner Instabilität in der Zellstofffabrik hergestellt werden muß. Die chlororganischen Stoffe entstehen bei der Reaktion der Bleichmittel mit dem die braune Verfärbung des Zellstoffs verursachenden Ligninanteil. Besonders die Entstehung von chlorierten, aromatischen Verbindungen wie polychlorierten Phenolen, starker Gifte wie Dioxinen und potentiell krebserregende leichtflüchtige Verbindungen wie Chloroform belasten die Gewässer, sowie die Abluft. Die Eigenschaft der Fettlöslichkeit der chlorierten Verbindungen, die Persistenz gegen natürliche Abbauprozesse und die daraus resultierende Anreicherung im Fettgewebe (Bioakkumulation) von Lebewesen machen die Freisetzung dieser Verbindungen so gefährlich. Im Organismus selber wirken diese Substanzen nervenschädigend, potentiell kanzerogen sowie beeinflussend auf den Steroidhormonhaushalt und die damit verbundenen Reproduktionsprozesse von Lebewesen [4,5,6,7,8]. Von den schätzungsweise 11 bis 15 tausend verschiedenen chlorierten organischen Substanzen die durch die chemische Industrie gewünscht oder unerwünscht hergestellt und in die Umwelt entlassen werden, sind nur einige tausend überhaupt analytisch greifbar [9]. Für wenige hundert chlororganische Verbindungen sind toxikologische Daten bekannt, wobei chlorhaltige Verbindungen mit ca. 50 Substanzen ungefähr ein Drittel aller bisher erfaßten krebserzeugenden oder begründet krebverdächtigen Stoffe ausmachen [10].

Der erste Prozess eines Umdenkens in der Zellstoffindustrie setzte am Ende der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts ein, als fortschreitende analytische Methoden die oben beschriebenen chlorhaltigen Verbindungen in großen Mengen als AOX in den Abwässern von Zellstofffabriken

entdeckten [11,12]. Als Folge setzte die Suche nach neuen Bleichmethoden ein, die in der Entwicklung von Sauerstoffbleichverfahren auf Basis von Sauerstoff, Ozon und Peroxiden resultierte [13,14,15,16]. Parallel dazu wurden Bleichversuche mit biologischen Methoden auf der Basis von oxidierenden Enzymen aus Weißfäulepilzen entwickelt, welche den natürlichen Holabbau bewirken [17]. Aufgrund ihrer Molekülgröße sind diese Enzyme nicht in der Lage in die Holzfaser zu diffundieren, so dass die ligninabbauenden Reaktionen nur an der Oberfläche abliefern, was sehr lange Reaktionszeiten verursachte. Als Lösung dieses Problems wurde das Mediator-konzept entwickelt, wobei ein niedermolekulares Vermittlermolekül die Oxidationskraft des Enzyms in die Holzfaser überträgt [18,19]. Aufgrund der enzymatischen Aktivierung der Mediatormoleküle unterliegt das verwendete System den Restriktionen des biologischen Materials, was genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur, des pH-Werts, sowie des Sauerstoffgehalts der Lösung bedeutet [20,21,22]. In der Arbeitsgruppe wurde ein alternatives Verfahren entwickelt, welches die Enzyme durch Verwendung einer Elektrolysezelle substituiert [23] und damit einen breiteren verfahrens- und prozesstechnischen Freiraum eröffnet. Die konsequente Weiterentwicklung und Optimierung des Verfahrens anhand eines ausgewählten Mediatormoleküls [24,25,26,27,28] erlaubte schließlich die Entwicklung einer Pilotanlage zur elektrochemischen Delignifizierung, wie sie im ersten Teil der Arbeit vorgestellt wird. Ziel des Verfahrens ist es, in einer Zellstoffbleiche, welche heutzutage aus 3 bis 7 Prozessschritten besteht, den Chlorschnitt durch die elektrochemische Bleiche zu substituieren und in Zusammenarbeit mit den verschiedenen Sauerstoffbleichschritten einen weißen, qualitativ hochwertigen Zellstoff zu erhalten. Der Zellstoff verursacht keine chlororganischen oder schwermetallhaltigen Emissionen und erhöht damit die ökologische Kompatibilität der Zellstoffindustrie.

Der zweite Teil der Arbeit untersucht den primären Reaktionsschritt der aktivierten Mediatoren mit dem ligninhaltigen Zellstoff anhand von Modellsubstanzen, welche bestimmte Strukturmerkmale des Lignins repräsentieren. Da das Biopolymer Lignin chemisch unverändert nicht in Lösung gebracht werden kann, verschließt es sich vielen Analysemethoden. Die chemische Inhomogenität des Stoffes sorgt für eine Vielzahl von parallel ablaufenden Reaktionen bei der chemischen Behandlung von ligninhaltigen Zellstoffen, so dass wenig Wissen über die Reaktion der aktivierten Mediatormoleküle mit Ligninstrukturen vorhanden ist. Durch die Verwendung von Modellsubstanzen werden verschiedene Strukturmerkmale des Lignins reaktionskinetisch charakterisiert. Elektrochemische Untersuchungen quantifizieren den Mediatorzyklus und Flüssigchromatographisch - Massenspektrometrische Untersuchungen werden zur zeitabhängigen Produktanalyse verwendet. Die Zusammenführung der Ergebnisse methodisch verschiedener Untersuchungen der gleichen Thematik soll in einem Modell für die mediator-gestützte elektrochemischen Delignifizierung resultieren. Ziel ist es eine bessere Kontrolle des elektrochemischen Delignifizierungsschritts, sowie einen vertieften Einblick in die zeitliche Abfolge der ablaufenden Reaktionen zu erhalten, was zu einer optimierten Prozessführung beitragen kann.

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 ANALYTISCHE METHODEN

2.1.1 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Während der mediatorgestützten elektrochemischen Delignifizierung treten als aktivierte Zwischenstufen radikalische Verbindungen auf, die mittels Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie detektiert und analysiert werden können. Die Identifikation und vor allem der Konzentrationsverlauf der radikalischen Spezies während der Elektrolyse kann wertvolle Informationen liefern, um mechanistische Details der Reaktion aufzuklären. Der folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die theoretischen Grundlagen der ESR-Spektroskopie [29, 30, 31] geben.

2.1.1.1 Elektronenspinresonanz

Die zu untersuchende Substanz wird in ein starkes, homogenes Magnetfeld eingebracht. Durch Wechselwirkung des Magnetfeldes mit dem ungepaarten Elektron, wird die Entartung der Zeeman Niveaus aufgehoben. Die Energiedifferenz der verschiedenen Zustände wird durch die Absorption eingestrahelter Mikrowellen gemessen. Die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und magnetischen Kernen, z.B. Protonen, führt zu weiteren Aufspaltungen der Energiezustände.

Elektronen verhalten sich wie kleine magnetische Dipole. Die Energie E eines magnetischen Dipols mit dem Dipolmoment μ hängt von dem Winkel α ab, den er zur Feldrichtung des Magnetfeldes H einnimmt.

$$E = -H \cdot \mu \cdot \cos \alpha \quad (1)$$

Durch die Rotationsbewegung der Ladung wird, wie bei jedem Kreisstrom, ein Magnetfeld erzeugt, welches dem Elektron ein magnetisches Moment verleiht. In der klassischen mechanischen Betrachtung verhält sich das Elektron wie ein Kreisel, welcher durch eine an der Kreiselachse angreifenden Kraft $\mathbf{F} = -\nabla E$ eine Rotationsbewegung ausführt. Diese Rotationsbewegung wird Larmor-Präzession genannt und ist durch die Larmor-Frequenz (Rotationsfrequenz) charakterisiert. Die Kraft \mathbf{F} wird durch das angelegte homogene Magnetfeld erzeugt. In der klassischen Betrachtung ist das magnetische Moment \mathbf{M} einer kreisförmig bewegten Ladung q proportional zum Drehimpuls \mathbf{L} .

$$\mathbf{M} = -\left(\frac{q}{2m}\right) \mathbf{L} \quad (2)$$

Elementarmagnete können gemäß den Gesetzen der Quantenmechanik nicht wie makroskopische Kreismagnete jeden beliebigen Präzessionswinkel einnehmen. Diese als Richtungsquantelung bezeichnete Tatsache ist die wesentliche Grundlage der ESR-Spektroskopie. Erlaubt sind nur diejenigen Einstellungen, bei denen der Betrag der Komponente des Drehimpulses in Feldrichtung (z-Richtung) ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von $\hbar/2\pi$ ist. Dieser nichtklassische Drehimpuls des Elektrons wird als Spin \mathbf{S} bezeichnet und ist durch zwei Quantenzahlen \mathbf{m}_s und s charakterisiert, wobei $s = 1/2$ und $\mathbf{m}_s = (-s, -s+1, \dots, +s)$ ist. Daraus ergeben sich nur zwei erlaubte Einstellungen im Magnetfeld: $+\mathbf{S} \cdot \hbar/2\pi$ und $-\mathbf{S} \cdot \hbar/2\pi$.

In der Darstellung des Elektrons als Wellenfunktion werden diese beiden Zustände durch die Spinfunktionen $|\alpha\rangle = |1/2, 1/2\rangle$ und $|\beta\rangle = |1/2, -1/2\rangle$ beschrieben. Die Energiewerte werden durch Einsetzen der Wellenfunktion in die Schrödingergleichung (3) erhalten,

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (3)$$

wobei \hat{H} der Energieoperator (Hamilton-Operator) ist. Die Wellenfunktion Ψ_i ist eine Eigenfunktion der z-Komponente des Spins zum Eigenwert E , der Energie. Aus diesem Grunde gilt:

$$\hat{H} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = E \left(\frac{1}{2} \right) \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \quad \hat{H} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = E \left(-\frac{1}{2} \right) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (4)$$

Den ausgewählten Richtungen entsprechen nach Gleichung (1) ausgewählte diskrete Energien. Wie beim Drehimpuls ist auch beim magnetischen Dipolmoment die Komponente in Feldrichtung $\mu_z = \mu \cdot \cos \alpha$ ein ganz oder halbzahliges Vielfaches einer Grundeinheit, nämlich $g_E \mu_B$, wobei μ_B das Bohrsche Magneton mit dem Wert $\mu_B = eh/4\pi mc = 4,6688 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1} \text{mT}^{-1}$ ist. Das magnetische Moment des Elektrons beträgt $g_E \mu_B$, wobei g_E ein dimensionsloser Faktor mit dem Wert 2.0023 ist.

Die Beträge der Komponenten des magnetischen Dipolmoments in Feldrichtung bei den erlaubten Einstellungen ergeben sich durch Multiplikation von $g_E \mu_B$ mit m_s , der magnetischen Quantenzahl.

Mit Gleichung (1) erhält man dann die jeweils zwei diskreten Energiezustände $E_{+1/2}$ und $E_{-1/2}$ für Elektronen im Magnetfeld:

$$E_{+1/2} = -H \cdot (-g_E \cdot \mu_B) \cdot (+1/2) \quad (5)$$

$$E_{-1/2} = -H \cdot (-g_E \cdot \mu_B) \cdot (-1/2)$$

Für den Übergang vom energetisch tiefer liegenden zum höher liegenden Zustand ist also die Energie $\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2}$ nötig. Dieser Übergang wird durch elektromagnetische Strahlung (Radiowellen) erzwungen. Damit ergibt sich die Resonanzbedingung der ESR-Spektroskopie zu:

$$\Delta E = h \cdot \nu_{\text{Mikro}} = H \cdot g_E \cdot \mu_B \quad (6)$$

2.1.1.2 Elektronenspin-Kernspin Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des Elektrons mit magnetischen Kernen führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Diese nennt man Hyperfeinaufspaltung, deren Wert durch die Hyperfeinkopplungskonstante beschrieben wird. Die Art der Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern kann einmal durch klassische Beeinflussung der magnetischen Dipole des Kerns und des Elektrons durch den Raum zustande kommen. Diese ist jedoch nur in Festkörpern und anisotropen Medien zu beobachten, da sich diese Wechselwirkungen durch die Brownsche Molekülbewegung herausmitteln. Die andere Möglichkeit ist der sogenannte Fermi-Kontakt, der dadurch zustande kommt, dass quantenmechanisch gesehen die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons am Kern von Null verschieden sein kann, beispielsweise beim 1s-Orbital des Wasserstoffs oder allgemein bei Orbitalen mit s-Charakter. Dass auch bei Radikalen, die sich in Orbitalen ohne

s-Charakter befinden, sogenannten π -Radikalen, Kopplungen auftreten, obwohl die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des ungepaarten Elektrons am Kern null beträgt (Knotenfläche), liegt an dem Einfluß, den das Elektron auf die Bindungselektronen des benachbarten Wasserstoffs ausübt. Die Hund'sche Regel besagt, dass sich Elektronen in zwei verschiedenen Orbitalen mit gleichgerichtetem Spin weniger abstoßen als mit antiparallelem Spin. Das heißt, dass sich das mit dem ungepaarten Elektron im gleichen Spinzustand befindliche Wasserstoff-Bindungselektron im zeitlichen Mittel näher am Bindungspartner befindet. Man spricht in diesem Fall von einer π - σ -Spinpolarisation. Da sich das polarisierte Elektron in einem Orbital mit s-Charakter befindet, ist der Fermi-Kontakt hergestellt. Die magnetische Wechselwirkung zwischen ungepaartem Elektron und Kernen findet also auf dem Umweg über die polarisierten σ -Elektronen statt. Der Betrag der Kopplungskonstante ist aus diesem Grund erheblich kleiner, als bei Radikalen wo sich das freie Elektron in einem Orbital mit s-Charakter befindet (σ -Radikale). Die in dieser Arbeit eingesetzten Iminoxidradikale der Violursäure und Dimethylviolursäure sind σ -Radikale und haben dementsprechend eine sehr große Kopplungskonstante mit dem Oxim-Stickstoffatom von ca. 30 Gauß.

2.1.1.3 Aufbau eines ESR-Spektrometers

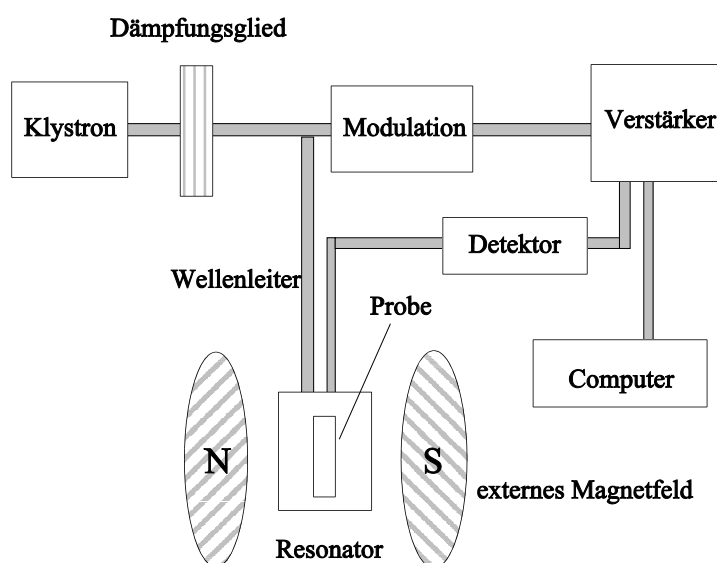


Abb. 1 Aufbau eines ESR-Spektrometers

Die wichtigsten Elemente eines ESR-Spektrometers sind im Blockschema der Abbildung 1 enthalten. Das zur Resonanz erforderliche Hochfrequenzfeld wird mit einem Klystron erzeugt. In der ESR-Spektroskopie werden Klystrone verwendet, die in der überwiegenden Zahl der Fälle im X-Band (3 cm-Wellenlänge) und im Q-Band (8 mm Wellenlänge) arbeiten. Über eine Abgleichvorrichtung, die zur Einstellung der optimalen Leistung für den Detektor dient, gelangt die elektromagnetische Strahlung über den Wellenleiter zum Resonator, der sich in einem homogenen Magnetfeld befindet und in den die Probe eingebracht wird. Die vom Resonator zurückgestrahlte Mikrowellenenergie gelangt über eine Brücke zum Detektor. Die Nachweisempfindlichkeit kann durch eine Hochfrequenzfeldmodulation erhöht werden. Es ist möglich sowohl Gase, Flüssigkeiten als auch Festkörper zu untersuchen. Da bei höheren Konzentrationen an paramagnetischen Substanzen eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins der einzelnen Moleküle entsteht, resultieren breite, schlecht aufgelöste Signale. Aus diesem Grund sollten flüssige Proben ca. 10^{-3} bis 10^{-5} M an Substanz enthalten. Die benötigte Probenmenge ist aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit der ESR-Spektroskopie (ca. 10^{11} Spins/0,1 mT) gering: ≈ 0.01 bis 1 mg. Bei Einkristalluntersuchungen genügen oft Kristalle mit 1 bis 5 mm³ Volumen. Geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, THF, Aceton und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Da stark polare Lösungsmittel wegen ihrer großen Dielektrizitätskonstanten die Mikrowellenenergie dämpfen, sind diese weniger geeignet. Für diese Lösungen mit hohem Dipolmoment müssen daher spezielle Küvetten (Flachzellen), Quarz-Probenhalter aus planparallelen Platten im Abstand von ca. 1 mm, verwendet werden. Diese Flachzellen wurden bei den folgenden Messungen eingesetzt, da in wässrigen Systemen gearbeitet wurde.

2.1.2 Cyclovoltammetrie (stationäre Methode)

Um die elektrochemischen Eigenschaften von Elektrolyten zu untersuchen, ist die Cyclovoltammetrie [32, 33, 34] eine weit verbreitete und seit langem etablierte Methode. Die Attraktivität der Methode resultiert daraus, dass sich aus Cyclovoltammogrammen neben Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen auch Kenntnisse über die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen sowie von angekoppelten chemischen Reaktionen erhalten lassen. Abb. 2 zeigt den schematischen Aufbau eines Cyclovoltammetrieexperiments.

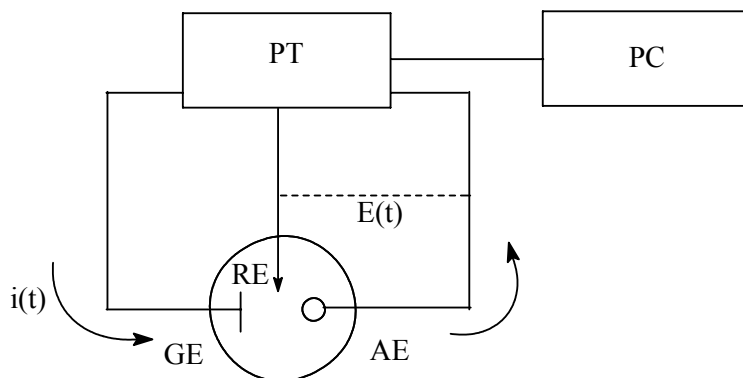


Abb. 2 Schema einer Apparatur zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen; PT: Potentiostat, PC: Computer, AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, GE: Gegenelektrode

Bei der Cyclovoltammetrie wird ein Strom-Spannungs-Diagramm aufgezeichnet, welches aus dem Anlegen einer Dreiecksspannung an die Arbeitselektrode resultiert.

Bei bekanntem Redoxpotential, das benötigt wird, um einen Analyten in der Lösung an der Arbeitselektrode umzusetzen, wird das kathodische bzw. anodische Umkehrpotential $E_{u,k}$ und $E_{u,a}$ so gewählt, dass es über bzw. unter dem Redoxpotential des Analyten liegt (Abb. 3).

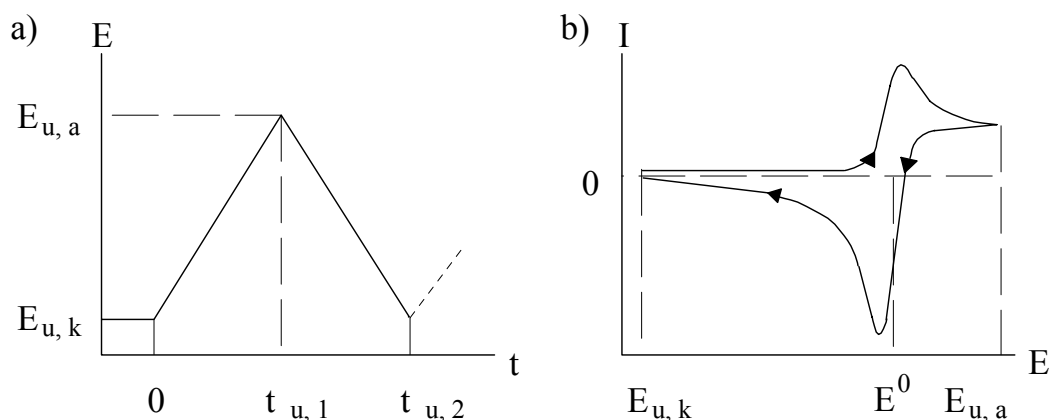


Abb. 3 a) Zeitlicher Verlauf des Potentials bei der Cyclovoltammetrie
b) Cyclovoltammogramm

Falls ein ungehemmter Ladungsdurchtritt erfolgt, so handelt es sich um das Standardpotential E^0 des Analyten. An der Elektrode wird ausgehend von einem Startpotential ein zeitlich linear verändertes Potential $E(t)$ angelegt, welches nach Erreichen des Umkehrpotentials $E_{u,a}$ wieder zeitlich linear zum Ausgangspotential zurückgeführt wird (Abb.3 a). Der zeitliche Verlauf der Spannung kann mit Hilfe der Potentialanstiegsgeschwindigkeit v

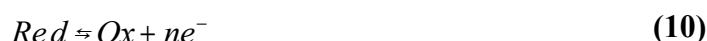
$$v = \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

berechnet werden:

$$E(t) = E_{u,k} - vt ; 0 < t \leq t_{u,1} \quad (8)$$

$$E(t) = E_{u,k} + vt ; t_{u,1} < t \leq t_{u,2} \quad (9)$$

Während des ersten halben Zyklus ($0 < t \leq t_{u,1}$) wird z. B. die Oxidation der reduzierten Form *Red* beobachtet,



wohingegen bei reversiblen Systemen während des zweiten Halbzyklus ($t_{u,1} < t \leq t_{u,2}$) die Reduktion der oxidierten Form *Ox* zur ursprünglichen Form stattfindet.

Der Kurvenverlauf des Cyclovoltammogramms wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Hierbei spielen die Kinetik der Elektrodenreaktion und die beteiligten chemischen Reaktionen eine Rolle. Auch gehen Elektrodenart und -geometrie, sowie das Standardpotential des Analyten, dessen Konzentration und die Potentialanstiegsgeschwindigkeit in die Gestalt des Cyclovoltammogramms ein.

Deckschichtströme

Wenn sich keine elektrochemisch umsetzbare Spezies zwischen den beiden Umkehrpotentialen $E_{u,k}$ und $E_{u,a}$ befindet, kann der Auf- und Abbau von Deckschichten auf der Elektrodenfläche beobachtet werden. Sollte es sich um eine wässrige Elektrolytlösung handeln, bilden sich Wasserstoff- und Sauerstoffchemisorptionsschichten, die für die Deckschichtströme verantwortlich sind.

Strom-Spannungs-Charakteristik reversibler Systeme

Durch die Wahl einer geeigneten Potentialanstiegsgeschwindigkeit v ist es möglich, die Deckschichtströme vernachlässigbar klein zu halten, da diese, bis zu einem vom System abhängigen Wert, proportional zu v sind [35]. Auf diese Weise kann man bei Anwesenheit eines elektroaktiven Analyten in der Elektrolytlösung die Strom-Spannungs-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktion genau beobachten.

Das Aussehen eines Cyclovoltammogramms (Abb. 3 b) für eine durch Gl. 10 beschriebene reversible Elektrodenreaktion kann unter der Annahme, dass die Elektrodenreaktion ausreichend

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (11)$$

schnell ist und der gesamte Prozess somit unter Diffusionskontrolle abläuft, wie folgt erklärt werden. Wird als Anfangspotential ein Potential gewählt, das deutlich kleiner ist als das Standardpotential E^0 für die Oxidation von *Red*, so fließen zunächst nur nichtfaradayische, kapazitive Ströme. Im allgemeinen werden diese einer Aufladung der Helmholtz-Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zugeschrieben. In der Nähe von E^0 beginnt die Oxidation von *Red* und ein Stromfluß wird beobachtet. Das angelegte Potential E bestimmt dabei über die Nernstsche Gleichung die in der Lösung vorliegenden Konzentrationen an reduzierter und oxidierte Form der elektroaktiven Spezies. Es wird umso mehr *Red* umgesetzt, je positiver das Potential wird und je mehr es sich E^0 nähert; dies hat die Abnahme der Konzentration von *Red* an der Elektrodenoberfläche zur Folge. Der Konzentrationsgradient dC_{Red}/dx zwischen Lösung und Elektrode steigt an, was zu einem erhöhten Teilchenfluß in Richtung des Gradienten führt. Der beobachtete Strom nimmt gemäß

$$I = nFAD \frac{dC_{Red}}{dx} \quad (12)$$

zu. Nachdem das Potential den Wert von E^0 erreicht und überschritten hat, nähert sich die Oberflächenkonzentration von *Red* null und die Diffusion von *Red* aus der Lösung zur Elektrode hin erreicht ihr Maximum, bevor sie durch Verarmung der Lösung an *Red* in Elektrodennähe, d. h. in der Nernstschen Diffusionsschicht, stoppt. Man beobachtet für diesen Fall einen Peak in der Strom-Spannungs-Kurve, der durch die Gegenläufigkeit der beiden eben beschriebenen Prozesse zustande kommt. Bei Umkehrung der Spannung am anodischen Umkehrpotential $E_{u,a}$ liegt in der Nähe der Elektrode eine hohe Konzentration an *Ox* vor, welches aus der vorhergehenden Elektrodenreaktion stammt. Zunächst werden unter Umständen nur nichtfaradayische Ströme beobachtet und nachdem das Potential den Wert von E^0 passiert hat, wird durch das elektrochemische Gleichgewicht (Gl. 10) die Bildung von *Red* bevorzugt. In analoger Weise wie zuvor *Red* oxidiert wurde, wird jetzt *Ox* reduziert. Wie vorher tritt ein Peak im Cyclovoltammogramm auf, der jetzt allerdings ein umgekehrtes Vorzeichen trägt.

Der Peakstrom I_p für einen solchen diffusionskontrollierten Prozeß wird durch die Randles-Sevcik-Gleichung

$$I_p = 0,4463 nF \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} CA \quad (13)$$

beschrieben, in der C und D die Konzentration und den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies darstellen. A repräsentiert die Elektrodenfläche.

Bei vollständig reversiblen Redoxsystemen sind die Peaks für die Reduktion und Oxidation gleich hoch. Die Peakpotentiale sind unabhängig von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit v und die Peakströme sind proportional zur Wurzel aus v . Diese Eigenschaften können zur Identifizierung reversibler Redoxreaktionen herangezogen werden.

Zusammenfassung

Die Cyclovoltammetrie erlaubt die Untersuchung von Redoxsystemen in Lösung. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Potentiale bestimmen, bei denen elektroaktive Substanzen an einer Elektrode umgesetzt werden, sowie Aussagen über die Art des Elektronenübergangs machen.

Für die cyclovoltammetrischen Experimente wurde ein computergesteuerter Potentiostat (Modell 273 A Potentiostat/ Galvanostat, EG&G PARC) zur Steuerung des für die Messungen notwendigen Potentials eingesetzt. Zur Auswertung der cyclovoltammetrischen Experimente wurde die Software *Modell 270 Electrochemical Analysis System* (EG& G PARC) verwendet.

2.1.3 Voltammetrie mit einer rotierenden Scheibenelektrode (konvektive Methode)

Der Unterschied zwischen RDE-Voltammetrie (rotating disk elektrode) und der stationären Methode der Cyclovoltammetrie liegt in der Rotation der Elektrode mit einer definierten Drehzahl. Der Aufbau der RDE-Elektroden ist sehr einfach. Sie besteht aus einer Scheibe des gewünschten Elektrodenmaterials, in unserem Fall “glassy carbon” eingebettet in einen isolierenden Kunststoffstab (Abb. 4). Der Vorteil der rotierenden Scheibenelektrode liegt in der sehr schnellen Gleichgewichtseinstellung und hohen Präzision der Messung, wenn die Elektrodenoberfläche plan poliert ist und schlagfrei rotiert [34, 35].

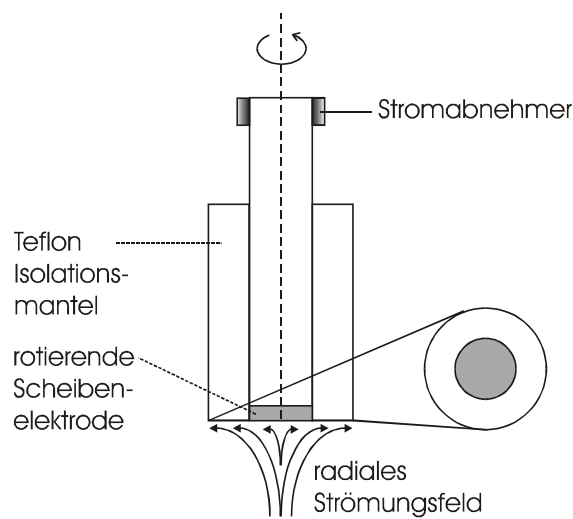


Abb. 4 Prinzipaufbau der rotierenden Scheibenelektrode sowie radiales Strömungsfeld.

Der Massentransport relativ zu den Elektronentransferkinetiken ist sehr viel höher, so dass Doppelschichteffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Rotation der Elektrode bewirkt das Ansaugen der Lösung längs der Achse und das radiale Wegschleudern an der Oberfläche der Elektrode. Die Konvektion der Elektrode sorgt ebenfalls dafür, dass eine konstante Konzentration aller in der Lösung befindlichen Substanzen in einem Abstand δ_N (Nernstsche Diffusionsschicht) von der Elektrode herrscht. Die Dicke der Diffusionsschicht ist unabhängig vom Radius der Elektrode und ist durch die folgende Gleichung gegeben.

$$\delta_N = 1,61\omega^{-\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{6}}D^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Darin ist ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotation, ν die kinematische Viskosität des Elektrolyten, welche bei wässrigen Lösungen als ca. $10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ angenommen werden kann und D der Diffusionskoeffizient, welcher bei Ionen in Flüssigkeiten ungefähr $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ beträgt [35]. Daraus ergibt sich, dass bei gängigen Umdrehungen der Elektrode von $1000\text{-}5000 \text{ Umin}^{-1}$ die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht im Micrometerbereich liegt. Durch Kombination der Gleichung (14) mit der Beschreibung der Stromstärke für eine zeitlich konstante Diffusions-

schicht ergibt sich die sogenannte Levich Gleichung (15), welche die Abhängigkeit der elektrochemischen Stromstärke von der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Substratkonzentration im Grenzstrombereich beschreibt.

$$i_{\text{lim}} = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}c^0 \quad (15)$$

Der Grenzstrom nimmt hiernach mit der Wurzel aus der Umdrehungsgeschwindigkeit zu. Der Grenzstrom ist bei konstanter Rotation direkt proportional der Konzentration der elektrochemischen Spezies. Bei Verwendung einer bekannten Konzentration lässt sich der Diffusionskoeffizient der aktiven Spezies bestimmen.

Die Methode der RDE-Voltammetrie eignet sich hervorragend für die kontinuierliche Konzentrationskontrolle von elektrochemisch aktiven Substanzen während ablaufender Prozesse. In unserem Fall, der elektrochemischen Zellstoffbleiche mit aktivierten Mediatoren, kann mit dieser Methode die Konzentration der aktiven Spezies, sprich dem Iminoxidradikal der Violursäure, sowie die Konzentration an nicht aktivierter Violursäure direkt kontrolliert werden. Da die Integration in bestehende Anlagen sehr einfach zu bewerkstelligen ist hat, man ein leistungsfähiges Instrument zur Prozesssteuerung. In Abb. 5 ist das typische Aussehen eines RDE-Voltammogramms abgebildet.

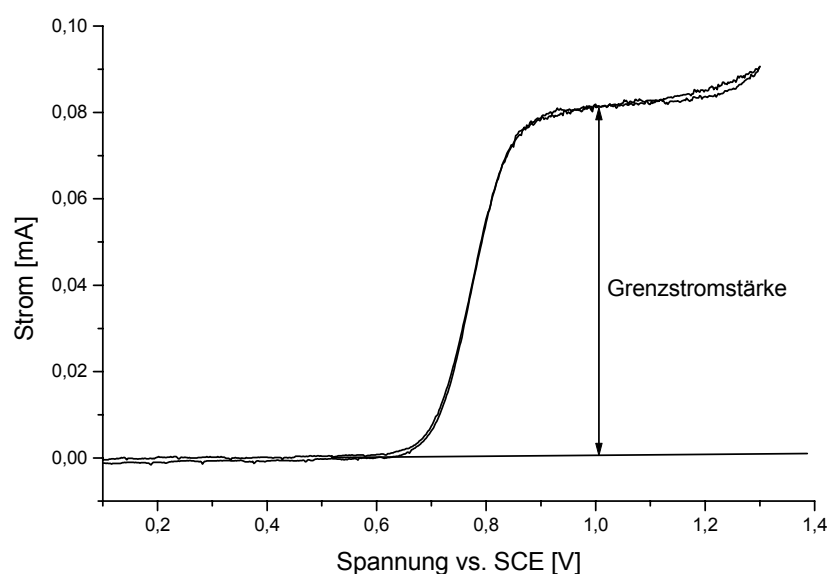


Abb. 5 Aussehen eines RDE-Voltammogramms von Violursäure bei Abwesenheit einer reduzierbaren Spezies.

2.1.4 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Erkenntnis, dass die Trennleistung einer Säule mit abnehmender Korngröße der stationären Phase zunimmt, führte zur Entwicklung der HPLC [36,37,38,39] aus der Säulenchromatographie. Man arbeitet aus diesem Grund bei der HPLC mit wesentlich feinerem Säulenmaterial (Korngröße 3-10 μm) als bei anderen chromatographischen Methoden. Die Feinteiligkeit der Trennmaterialien erfordert allerdings die Anwendung hoher Drücke (bis zu 400 bar). Trotz des damit verbundenen apparatetechnischen Aufwands hat sich die HPLC wegen ihrer Schnelligkeit und Leistungsfähigkeit als Routinemethode durchgesetzt.

Eine HPLC-Apparatur (Abb. 6) besteht im einfachsten Fall aus einer Pumpe mit Elutionsmittel-

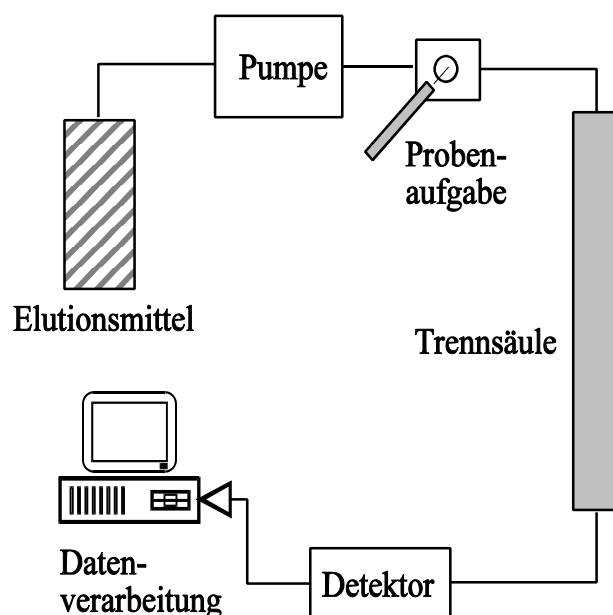


Abb. 6 Schematische Aufbau einer HPLC-Apparatur.

reservoir, dem Probenaufgabesystem, der Trennsäule und dem Detektor gekoppelt mit der Datenverarbeitung.

Das erhaltene Chromatogramm liefert eine qualitative, stoffspezifische Information, sowie eine quantitative Aussage. Die Retentionszeit des Stoffes ist eine charakteristische, aber systemabhängige Größe und ein wertvolles Werkzeug zur Identifizierung von Verbindungen mit Hilfe von externen Standards. Die Übereinstimmung der Retentionszeit ist für eine Identifizierung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Erst durch die Verwendung eines DAD (Diode-Array-Detektors), welcher es ermöglicht das komplette UV/Vis-Spektrum in die Produktanalyse mit einzubeziehen, ist die Identifizierung eines Stoffes möglich. Die Fläche unter dem Signal liefert die quantitative Information. Bei gleichbleibender Peakform (Höhe zu Breite) ist die Fläche proportional zur Stoffmenge. Durch die computergesteuerte, automatische Integration ist die quantitative Auswertung zur Routine geworden.

Wenn eine Substanz in die HPLC-Anlage injiziert wird, wird die darin gelöste Substanz als „Substanzfront“ durch den Injektionstransport in den fließenden Eluenten eingetragen. Im weiteren Verlauf wird die Substanzfront in der HPLC durch verschiedene Einflüsse, besonders an den Rändern, verbreitert. Diese Verbreiterung wird um so größer ausfallen, je länger die Substanz in der Anlage verbleibt. Aus diesem Grund ist die Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels ein wichtiger Faktor. In den Detektor gelangt nun die besonders an den Rändern verdünnte Substanzfront. Wird durch den Detektor die Konzentration als Funktion der Zeit gemessen, entsteht die typische Gaußsche Glockenkurve. Die Symmetrie dieses Peaks ist ein wichtiges Indiz für die Qualität des Chromatogramms. Die schon angesprochene Verbreiterung des Peaks kommt durch Diffusionsvorgänge der durch die Trennsäule wandernden Substanzfront zustande. Der Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit, sprich Aufenthaltsdauer auf der Säule und der Bandenverbreiterung wird durch die **van-Deemter-Gleichung** (16) beschrieben.

$$H = A + \frac{B}{u} C_m \cdot u + C_s \cdot u \quad (16)$$

H beschreibt die Bodenhöhe (height equivalent of a theoretical plate). Diese ist definiert als Quotient aus der Länge der Säule und der Anzahl der theoretischen Böden: $H = L/N_m$.

Die theoretischen Böden oder auch theoretische Trennstufenzahl genannt gibt vereinfacht an, wie oft der Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase verläuft. Der Faktor **u** ist die Geschwindigkeit, mit der sich die mobile Phase über die Trennstrecke bewegt: $u = dx/dt$.

Der **A-Term** der van-Deemter-Gleichung beschreibt die Bandenverbreiterung durch die von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Streudiffusion (Eddy-Diffusion).

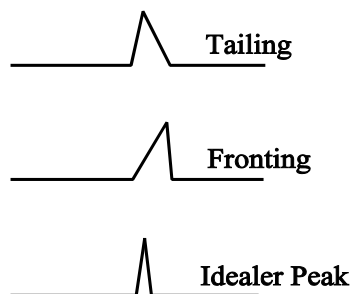
Wandert eine Substanzfront durch eine gepackte Trennsäule, so sind die einzelnen Wegstrecken bei dem Umspülen der körnigen Füllung unterschiedlich lang. Diese Unterschiede in Strömungsrichtung und -geschwindigkeit führen zu einer Bandenverbreiterung, die nur von der Art und Güte der Säulenpackung abhängen sollte.

Der **B-Term** wird als Longitudinaldiffusion bezeichnet und macht sich nur bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar. Bei Geschwindigkeiten $> 0.5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ist dieser Beitrag vernachlässigbar klein.

Durch den **C_m-Term** wird der Unterschied der Diffusion im bewegten Eluenten zu dem im stehenden Eluenten berücksichtigt (axiale Diffusion). Er ist abhängig vom Teilchendurchmesser und umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase.

C_s ist der sogenannte Massentransport-Term. Bei der Wanderung durch die Säule gehen die Probenmoleküle ständig aus der mobilen Phase in die stationäre über (Sorption) bzw. umgekehrt (Desorption). Wird das Molekül sorbiert, so bleibt es gegenüber dem Zentrum der Zone zurück, das in der Säule weiterwandert. Geht es aus der stationären in die mobile Phase zurück, so wandert es schneller als der Massenschwerpunkt der retardierten Zone, da die Eluentengeschwindigkeit immer größer ist als die gemittelte Wandergeschwindigkeit der Substanzzone.

Damit die Verweilzeit auf der Säule nicht zu lang wird (Bandenverbreiterung, „Tailing“ des Peaks) wurde mit einem Lösungsmittelgradienten (Acetonitril / Wasser) gearbeitet.



Als „Tailing“ bezeichnet man den Zustand, wenn der Symmetriefaktor des Peaks > 1 ist. Den Gegenteiligen Effekt bezeichnet man als Fronting.

$$\text{Symmetriefaktor} = \frac{\text{Abstand Peakmaximum zur Rückfront}}{\text{Abstand Peakmaximum zur Vorderfront}}$$

Bei der verwendeten Anlage handelte es sich um eine HPLC der Firma HEWLETT-PACKARD (Modell 1050 mit einem DAD). Als Trennsäule wurde eine RP 18-Säule (NC04, C₁₈, 3µm) der Firma BISCHOFF verwendet.

2.1.5 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS)

Die Kopplung einer Flüssigkeitschromatographie mit einem Massenspektrometer erlaubt es die Trennleistung der chromatographischen Methode mit den Analysemöglichkeiten des Massenspektrometers zu verbinden. Da die theoretischen Hintergründe der Flüssigkeitschromatographie bereits im vorherigen Kapitel besprochen wurden, beschränkt sich der folgende Abschnitt auf die Funktion des Massenspektrometers und die Behandlung der Kupplung zwischen beiden Geräten.

Die Kupplung zwischen beiden Geräten war die Problemstelle, welche die Kombination von Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie viele Jahre verzögerte, obwohl Gaschromatographie in Verbindung mit Massenspektrometrie eine schon lange etablierte Untersuchungsmethode war [40,41,42]. Massenspektren werden immer im Hochvakuum gemessen, da nur unter diesen Bedingungen die Ionen lang genug stabil sind, um eine messbare Entladung zu erzeugen. Im Gegensatz zur Gaschromatographie besteht bei der Flüssigkeitschromatographie das Problem große Mengen an Lösungsmittel zu Verdampfen, um das Zielmolekül in die Gasphase zu überführen. Das Verdampfen des Lösungsmittels muß allerdings sehr schonend für den Analyten erfolgen, da der große Vorteil der Flüssigkeitschromatographie gegenüber der Gaschromatographie, sehr thermolabile Verbindungen detektieren zu können sonst verloren geht. Das Verdampfen des Lösungsmittels wird durch eine Kombination von Wärmezufuhr und Versprühen durch einen permanenten Gasstrom, in unserem Fall Stickstoff gewährleistet. Diese

Funktionsweise liegt beiden verfügbaren Ionisierungsmethoden zu Grunde. Bei diesen Methoden handelt es sich um die sogenannte APCI-Ionisierung, was für “atomic pressure chemical ionization” steht, sowie um die ESI-Methode, was für “electrospray ionization” steht. Bei beiden Methoden handelt es sich um eine chemische Ionisierung, was bedeutet, dass der Analyt über den Umweg einer Reaktion mit einem bereits ionisierten Teilchen selber ionisiert wird. Bei der Primärisierung handelt es sich im Prinzip um eine elektrochemische anodische Oxidation im positiven Ionisierungsmodus, sowie um eine kathodische Reduktion im negativen Ionisierungsmodus. Mit dem Spektrometer ist es möglich, für eine zu untersuchende Lösung in einem Lauf Anionen, sowie Kationen zu detektieren. Der positive Modus ergibt für die meisten Moleküle ein um 2-3 Zehnerpotenzen höheren Ionenstrom, dafür aber auch ein stärkeres Untergrundrauschen. Der negative Modus ist weniger allgemein anwendbar, bringt jedoch für “saure” Moleküle verbunden mit dem sehr niedrigen Untergrundrauschen oftmals sehr gute Ergebnisse. Weiterhin besteht die Möglichkeit von einfachen Tandem-Massenspektrometrieexperimenten, was den gewollt induzierten Zerfall von Ionen in kleinere geladene bzw. ungeladene Bruchstücke bedeutet [43]. Die Sammlung und Trennung der Ionen erfolgt in einer Ionenfalle, welche auch gerne als sphärisches Quadrupol bezeichnet wird. Berücksichtigt werden muß, dass immer Massen-Ladungsverhältnisse beobachtet werden, was die Detektion von hochmolekularen Stoffen erlaubt, obwohl der gerätbedingte Masse-Ladungsbereich bei 50-2000 liegt. In den nächsten Abschnitten wird gesondert auf die einzelnen Komponenten eingegangen.

2.1.5.1 APCI-Ionisierung

Die APCI-Ionisierung stellt die in meinem Fall am häufigsten angewandte Methode dar. Das im Lösungsmittel gelöste Zielmolekül fließt in die APCI-Einheit, strömt in eine Düse, die “APCI-Nozzle”, wird von dem “sheet-gas” aus der Düse herausgerissen und in den sogenannten “Vaporizer” versprüht (Abb. 7). Der “Vaporizer” besteht aus einem Rohr welches auf ca. 400°C geheizt wird. In dieser Phase wird ein Großteil des Lösungsmittels verdampft. Der Analyt selber wird nicht mit dieser hohen Temperatur belastet, sondern maximal mit dem Siedepunkt des Lösungsmittels. Falls dennoch Fragmentierungen eintreten, kann die Temperatur entsprechend angepasst werden. Die Ausbildung der Aerosol-Wolke erfolgt um eine positiv bzw. negativ geladene Elektrode, die sogenannte “corona-discharge needle”. Falls nötig besteht die Möglichkeit mit dem “auxiliary gas” erstens die Position der Entladungswolke relativ zur Entladungsnadel zu verändern, zweitens das Verdampfen des Lösungsmittels zu unterstützen. An der Entladungsnadel findet bei Spannungen von 3-8 kV eine anodische Oxidation bzw. kathodische Reduktion, wegen des großen Überschusses besonders des Stickstoff-“sheet-gas” sowie des Lösungsmittels statt.

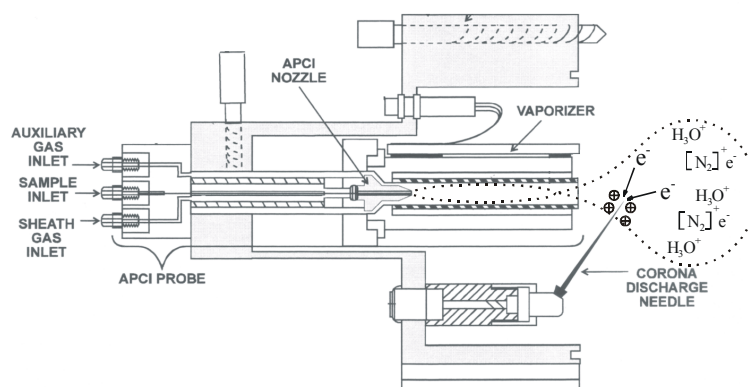


Abb. 7 Schematischer Querschnitt durch die APCI-Ionisierungseinheit. Zu erkennen sind die Wege des Analyten sowie der Hilfsgase, was zur Bildung eines Aerosols im Bereich der Entladungsnadel führt, wo die Ionisierung stattfindet. Dargestellt ist der positive Ionisierungsmodus.

Die hauptsächlich gebildeten Primärionen im positiven Modus sind N_2^+ , O_2^+ , $\text{H}_2\text{O}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ und NO^+ [40]. Daneben findet auch die direkte Oxidation des Zielmoleküls statt. Die Stickstoff und Sauerstoffionen reagieren oftmals mit dem wässrigen Lösungsmittel und sorgen für die Bildung von $\text{H}_2\text{O}^+/\text{H}_3\text{O}^+$, was in den meisten Fällen die Ionisierung des Zielmoleküls infolge Protonenübertragung bewirkt. Im negativen Modus erfolgt dagegen die Abstraktion von Protonen bzw. die direkte Reduktion des Zielmoleküls. Die gebildeten Ionen werden dann durch eine entgegengesetzte Spannung zum Massenspektrometer beschleunigt. Ein kleiner Teil dringt durch eine 0,8 mm große Öffnung in eine geheizte Stahlkapillare ein, wo bei Temperaturen um 200 °C das restliche Lösungsmittel verdampft wird. Der weitere Weg der Ionen wird kurz im Abschnitt der Ionenfalle beschrieben.

Wichtig ist, dass es sich bei der Methode der APCI-Ionisierung um eine Gasphasen-Ionisierung handelt. Die einzelnen Moleküle sind dadurch räumlich weiter voneinander getrennt als in einer Flüssigkeit, was die Bildung von ionisierten Komplexen zwischen Lösungsmittel und Analyt, bzw. Analytmolekülen oder mit Fremdionen wie Natrium vermindert. Die Energie, welche dem Zielmolekül letztendlich zugeführt wird entspricht der Differenz der Protonenaffinitäten zwischen dem Ionisierungs-Reaktant und dem Zielmolekül, so dass durch Verwendung von Lösungsmitteln mit geringerer Protonenaffinität wie z.B. Hexan oder Heptan härter ionisiert werden kann. Trotz allem ist die Energie sehr gering im Vergleich zu der Elektronenstoßionisation (meistens 70 eV), aber etwas höher als bei der Verwendung von ESI. Der Molekülmassenbereich für die APCI-Ionisierung liegt bei 700-1000 Masseneinheiten, so dass ein Auftreten von mehrfach geladenen Ionen recht unwahrscheinlich ist, dafür ist aber das Arbeiten mit unpolaren Lösungsmitteln wie bei der "normal phase chromatography" möglich.

2.1.5.2 ESI-Ionisierung

Bei der Methode der “electrospray ionization” wird der Flüssigkeitsstrom vor der Ionisierung keiner thermischen Belastung ausgesetzt. Der Flüssigkeitsstrom wird in die ESI-Kapillare geleitet, an deren Ende eine Spannung im Bereich von 3-8 kV relativ zur geheizten Kapillare angelegt ist (Abb. 8). Der “sheet-gas”-Strom wird axial zur ESI-Kapillare geführt und zerstäubt die hochgeladenen Tröpfchen was zu einer Verdampfung des Lösungsmittels führt. Dadurch werden die Tropfen kleiner, bis sie das Raleigh-Limit erreichen, wo die Abstoßungskräfte der Ladungen größer als die Oberflächenspannung werden. Für das weitere Verhalten der geladenen Flüssigkeitstropfen gibt es zwei unterschiedliche Modellvorstellungen [44, 45, 46]. Wenn der Tropfen in die Nähe des Raleigh-Limits kommt, beginnt dieser elastisch zu vibrieren und emittiert eine Reihe wesentlich kleinerer, geladener Tröpfchen. Diese haben nur ca. 2 % der Masse des ursprünglichen Tropfens, tragen aber 15 % der Ladung. Es wird dann angenommen, dass die Ionisierung des Zielmoleküls innerhalb dieser Tochtertröpfchen geschieht, da diese Tröpfchen keine noch kleineren Tropfen abschnüren, sondern Gasphasenionen emittieren. Aufgrund der geringen Größe der Tochtertropfen, Annahmen gehen von ca. 0.08 bis 0.03 μm aus, ist die Spaltung dieser Tropfen noch nicht beobachtet worden. Diese Modellvorstellung geht von Iribarne und Thomas aus [46] und wird als das ungerade Spaltungsmodell bezeichnet, da die Tropfen sich nicht gleichmäßig auseinandersprengen, sondern kleine Bereiche abschnüren. Das zweite Modell von Dole und Röllgen [47] beschreibt eine Spaltung der Primärtröpfchen in nahezu gleich große Teilchen beim Erreichen des Raleigh-Limits aus, welche wiederum an

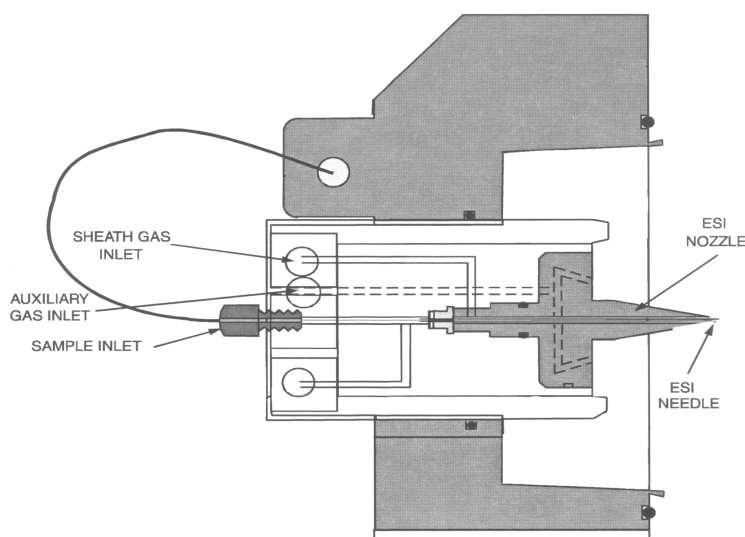


Abb. 8 Querschnitt durch die ESI-Ionisierungseinheit. Das “sheet-gas” wird axial zu dem Lösungsmittelstrom geführt und bewirkt zusammen mit der Hochspannung das Zerstäuben in feinste Tropfen.

Masse verlieren und sich der Prozess wiederholt. Dies führt zu feinsten Tropfen mit einem ungefähren Radius von 1 nm, welche nur noch ein Ion enthalten. Die restliche Lösungsmittelentfernung führt dann zu dem detektierten Gasphasenion. Beide Vorstellungen sollen durch Abb. 9 verdeutlicht werden.

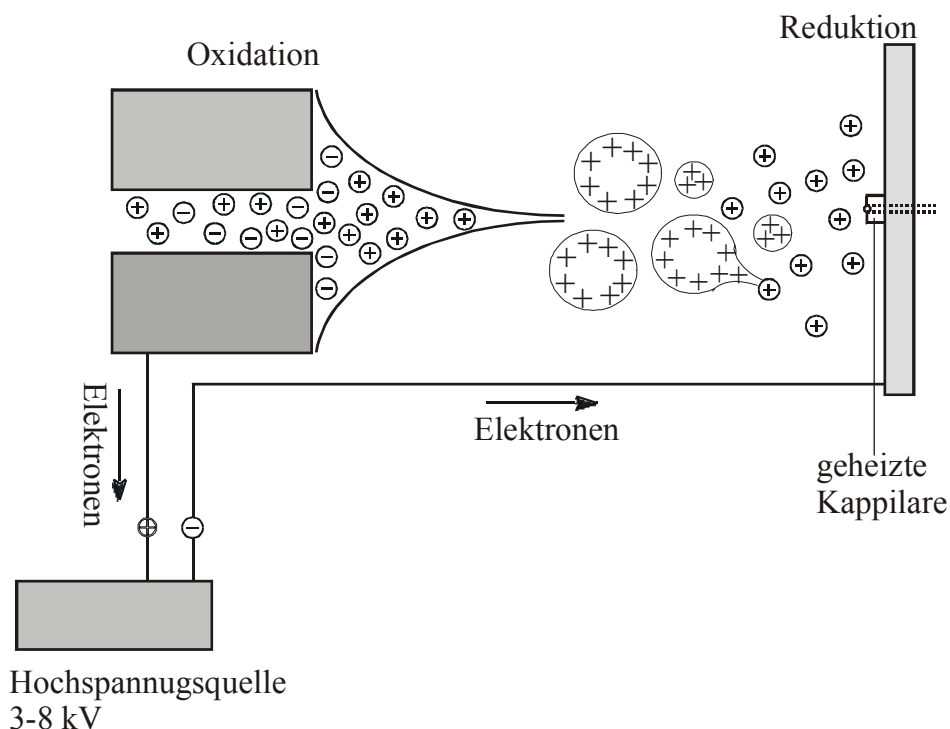


Abb. 9 Modellvorstellung für die Bildung von Gasphasen-Ionen aus einer ionisierten Flüssigkeit. Die Ausbildung der typischen Zapfenform am Ende der ESI-Kapillare wird durch das Potentialgefälle verursacht. Durch Verdampfen des Lösungsmittels verringert sich die Größe der Tropfen bis der Übergang zu einem Gasphasen-Ion erfolgt.

Der weitere Verlauf der Ionen ist das Eindringen in die auf ca. 130 °C geheizte Kapillare, wo verbleibende Lösungsmittelreste entfernt werden. Die Protonenaddition im positiven Modus, sowie die Protonenabstraktion sind die häufigsten Ionisierungsreaktionen an der Zielverbindung. Daneben findet im positiven Modus noch verstärkt die Clusterbildung mit Alkali-Ionen statt, sowie auch ein gewisser Anteil an direkter Oxidation bzw. Reduktion.

Die Ionisierung im ESI Fall findet im Flüssigkeitstropfen statt, wo sich aufgrund der Lösungsmittelverdampfung hohe Konzentrationen des Analyten befinden können, so dass die Bildung von Clusterverbindungen ein schwer zu vermeidender Nebeneffekt ist. Aus diesem Grund wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen hauptsächlich APCI-Ionisierung verwendet. Die ESI-Methode ist nur für polare Lösungsmittel geeignet, die in der Lage sind Oberflächenladungen aufzunehmen und zu stabilisieren.

2.1.5.3 Die Ionenfalle

Nach dem Verlassen der geheizten Kapillare trifft ein Großteil der Teilchen den sogenannten “Skimmer” der den nicht ionisierten Teil abfängt, da der Skimmerdurchlass nicht achsensymmetrisch zu der Flugbahn der Teilchen angebracht ist. Nur den Ionen gelingt es eine “Kurve” zu fliegen wonach sie dann durch die weitere Ionenoptik, repräsentiert durch zwei Octapole, wobei sich das erstere im Vorvakuum, das zweite im Hochvakuum befindet, in die Ionenfalle gelangen. Die Ionenfalle besteht aus zwei Endkappenelektroden und einer Ringelektrode (Abb. 10) an welche Wechselspannungen im Radiofrequenzbereich angelegt sind [48, 49].

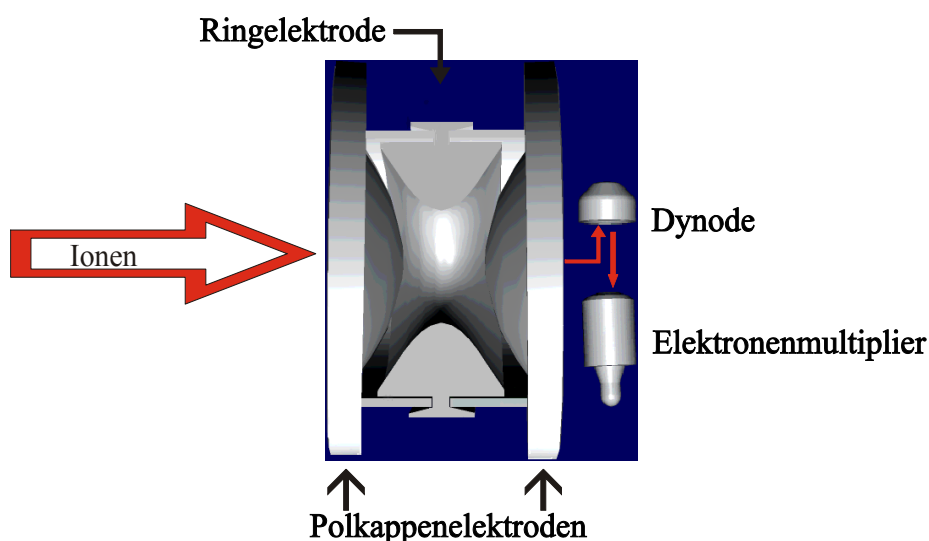


Abb. 10

Schematische Darstellung der Paul-Ionenfalle mit der Ring- und den beiden Endkappenelektroden. Am gegenüberliegenden Ende der Ioneneintrittsstelle befindet sich die zu den Ionen entgegengesetzt geladene “conversion dynode”, und der Elektronenmultiplikator, welche den “Ioneneinschlag” in einen messbaren Strom umwandeln.

Zu Beginn des Ioneneinlasses befinden sich alle Massen-Ladungsverhältnisse von 50-2000 auf einer stabilen Trajektorie. Nach dem Schließen der Falle beginnt die Destabilisierungsphase, wo sukzessiv die Ionen von kleinen zu großen Massen-Ladungsverhältnissen zum Schwingen angeregt werden und nach Aufnahme von genug Energie zu beiden Seiten aus der Falle herauskatapultiert werden. Die Hälfte der Ionen trifft somit auf die entgegengesetzt geladene “Conversion dynode”, induziert die Bildung von entgegengesetzt geladenen Teilchen und Elektronen, welche wiederum zum Elektronenvervielfacher geleitet werden und dort eine Ladungslawine auslösen, was in einem meßbaren Strom resultiert.

Durch die Möglichkeit Ionen in der Ionenfalle im Bereich von Millisekunden bis zu einigen Sekunden zu “speichern”, eröffnet die Möglichkeit sekundäre Reaktionen mit diesen durchzuführen. Die Möglichkeit Massenspektrometrie an Ionen zu betreiben, kann den Mangel an Strukturinformationen über die Zielverbindung infolge von oftmals fehlender Fragmentierung durch die schonende Ionisierung ausgleichen. Zu diesem Zweck wird in der Ionenfalle ein vom Anwender bestimmtes Massen-Ladungsverhältnis isoliert, während alle anderen in der Falle befindlichen Ionen durch Überführen auf instabile Trajektorien entfernt werden. Dann wird das

isolierte Ionen selektiv zum Schwingen angeregt und kollidiert mit in der Falle befindlichen Helumionen, welche als Stoßpartner dienen. Finden Stöße mit ausreichender Energie statt, führt dies zu einer Fragmentierung der Ionen in ein neutrales Teilchen und ein Ion, wobei die Ladung in den meisten Fällen auf dem Molekül verbleibt, wo sie besser stabilisiert wird. Die sekundären Ionen werden nicht zum Schwingen angeregt, da die Resonanzbedingung für das Massen-Ladungsverhältnis nicht erfüllt ist, so dass eine weitere Fragmentierung unterbleibt. Mit den meisten Spektrometern der neueren Generation läßt sich dieser Prozeß sehr oft wiederholen, wobei die Anzahl der Ionen bei jedem Isolations- und Fragmentierungsschritt erheblich abnimmt, so dass die Detektion der limitierende Faktor wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen LC-MS Spektren sind mit thermolabilen Verbindungen durchgeführt worden. Die Untersuchung der durchgeführten Reaktionen mit GC-MS Analyse war nicht machbar, da es unmöglich war die thermischen Effekte bei der Überführung in die Gasphase von den chemischen Reaktionen in der Lösung zu unterscheiden.

Beschreibung des verwendeten LC-MS Systems der Firma Thermo-Finnigan

Das LC-System besteht aus der quaternären Gradientenpumpe P4000 und dem Vakuumdegaser SCM1000 zur Entgasung der Lösungsmittel. Die UV/Vis-Detektion erfolgt mit dem Zweiwellenlängendetektor UV 2000. Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um das LCQ Duo mit einem APCI- und ESI-Ionisierungskopf. Als Kapillarmaterial wurde PEEK verwendet.

2.1.6 Bestimmung der Kappa-Zahl χ

Die Kappa-Zahl χ ist ein Maß für den Ligningehalt der Zellstoffprobe, oder genauer gesagt für die Anzahl der mit Kaliumpermanganatlösung unter sauren Bedingungen oxidierbaren Stellen. Die für die Arbeit durchgeführte Kappa-Zahl Bestimmung erfolgte nach den internationalen Methoden Tappi T236, Scan-C1, ISO R302 und CPPA C.18.

Das Prinzip ist die Oxidation des Zellstoffs mit einer Kaliumpermanganatlösung innerhalb eines bestimmten Zeitraums, den Abbruch der Reaktion durch Zugabe eines Überschusses an Kaliumiodidlösung und die Rücktitration der entstandenen Menge an Iod mit Natriumthiosulfatlösung [50].

Die Kappa-Zahl versteht sich als den auf 50%igen Verbrauch korrigierte Menge an Kaliumpermanganatlösung in Millilitern, die unter Normbedingungen von 1 g ofentrockenem Zellstoff verbraucht wird.

Zur Durchführung der Bestimmung wird ca. 1 bis 1.5 g der Zellstoffprobe im Verhältnis 1:2 geteilt. Mit der geringeren Menge wird der Feuchtigkeitsgehalt mit Hilfe einer Trockenwaage bestimmt, der größere Teil wird sorgfältig zerfasert und in wässriger Schwefelsäure suspendiert. Danach wird frisch hergestellte, definierte Kaliumpermanganatlösung unter Rühren hinzugege-

ben. Nach exakt 10 Minuten Reaktionszeit wird durch Zugabe einer Kaliumiodidlösung im Überschuss die Reaktion abgebrochen. Nicht mit dem Zellstoff reagierte Kaliumpermanganatlösung bewirkt eine Oxidation der Kaliumiodidlösung zu Iod, welches anschließend potentiometrisch mit einer definierten Natriumthiosulfatlösung rüchtitriert wird. Als Blindwert wird die analoge Reaktion ohne Anwesenheit von Zellstoff durchgeführt.

Die Kappa Zahl errechnet sich nun wie folgt:

$$\chi = \frac{(a-b) \cdot F}{m} = \frac{p \cdot F}{m} \quad (17)$$

a = Verbrauch an 0.1 N Natriumthiosulfatlösung der Blindprobe in Millilitern

b = Verbrauch an 0.1 N Natriumthiosulfatlösung der Zellstoffreaktion in Millilitern

m = Einwaage an Zellstoff in Gramm

p = Verbrauch an 0.1 N Kaliumpermanganatlösung in Millilitern (p ergibt sich aus a-b)

F = Faktor zur Umrechnung auf 50 %igen Permanganat-Verbrauch

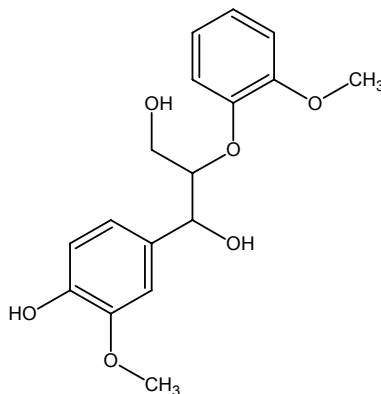
m ergibt sich aus dem Produkt der Zellstoffeinwaage für die Titration mit der Zellstoffeinwaage für die Trocknung (trockener Zellstoff) dividiert durch die Zellstoffeinwaage für die Trocknung (nasser Zellstoff).

Die Kappa-Zahl entspricht etwa dem 6-fachen Gewichtsanteil von Lignin im untersuchten Zellstoff.

In den praktischen Anwendungen wird die Kappa-Zahl relativ zu einer nicht umgesetzten Zellstoff ermittelt. Zu diesem Zweck wird eine zur Delignifizierung vorgesehene Pulpe einer alkalischen Extraktion unter den gleichen Bedingungen und der gleichen Zeit unterzogen, wie sie nach der elektrochemischen Delignifizierung durchgeführt werden soll. Die Differenz in der Kappa-Zahl zwischen beiden Zellstoffen ergibt dann direkt die durch die elektrochemische Behandlung entfernte Ligninmenge.

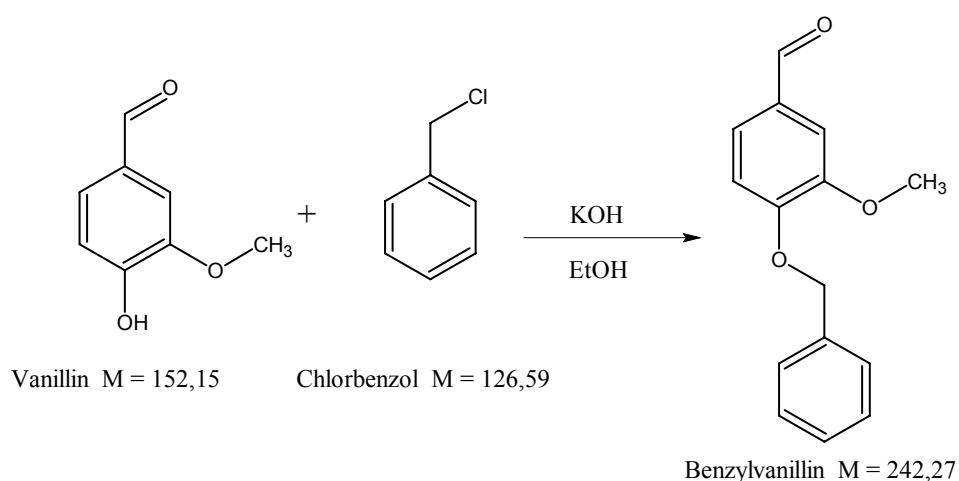
2.2 SYNTHESEN

2.2.1 Synthese von Guajacylglycerol- β -guajacol -Ether [51]



2.2.1.1 Stufe 1: Synthese von Benzyl-Vanillin

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In 700 ml Ethanol wurden 34 g KOH gelöst. Anschließend wurden 90 g Vanillin zugegeben, welches trotz Erhitzen bis zum Sieden nicht vollständig gelöst werden konnte. Dann wurde nach der Zugabe von 50 g Chlorbenzol 21 h unter Rühren refluxiert. Anschließend wurde die Lösung filtriert und der Rückstand mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingedunstet. Dann wurde im Kühlschrank auskristallisiert und anschließend mit Hexan/Ethanol (3:2) umkristallisiert, dabei entstanden farblose bis leicht gelbliche Kristalle.

Ausbeute: 71.5 g (50 %)

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 3.90 (3H, s), 5.20 (2H, s), 6.94 (1H, d, ³J = 8.2 Hz), 7.30-7.41 (7H, m), 9.79 (1H, s)

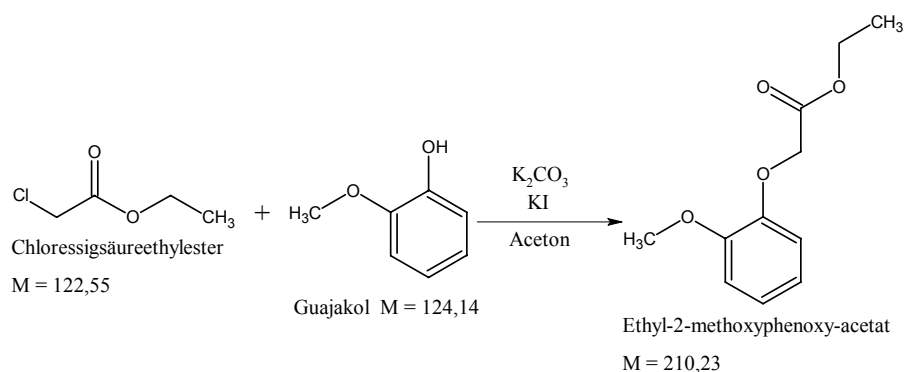
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, breitbandentkoppelt)

δ [ppm] = 55.98, 70.79, 109.30, 112.33, 126.51, 127.14, 128.14, 128.66, 130.23, 135.95, 150.01, 153.67, 190.83

<i>EI-Massenspektroskopie</i>	Molekülionenpeak 242 g mol ⁻¹		
<i>Elementaranalyse [%]</i>	berechnet	gefunden	Literatur [51]
C	74,36	74,27	73,99
H	5,83	5,94	5,82

2.2.1.2 Stufe 2: Synthese von Ethyl-2-methoxyphenoxy-acetat

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

122.56 g Ethyl-Chloracetat, 137 g Guajakol, 300 g Kaliumcarbonat und 83 g Kaliumiodid wurden in 1,6 l Aceton gelöst bzw. suspendiert und 170 h bei Raumtemperatur mit einem KPG-Rührer gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, der Rückstand mit Aceton gewaschen, und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedunstet. Danach wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Salz wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und die organische Phase eingedunstet bis nur noch ein gelbliches Öl zurückblieb. Dieses wurde im Vakuum destilliert (126 °C, 1 mbar). Das Produkt war eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 169 g (80 %)

Analytik:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 1.20 (3H, t, ³J=7.1), 3.79 (3H, s), 4.17 (2H, q, ³J=7.1), 4.60 (2H, s), 6.77-6.88 (4H, m)

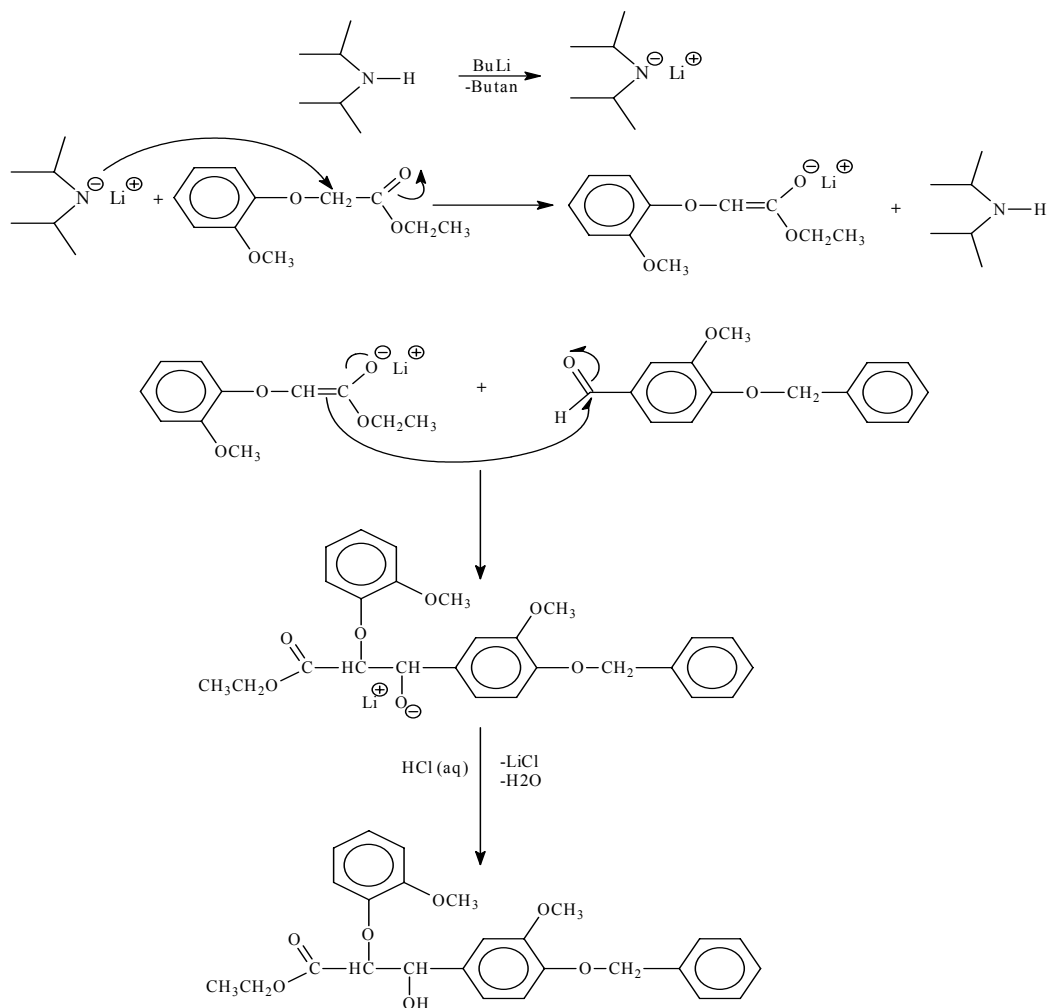
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , breitbandenkoppelt)

δ [ppm] = 13.83, 55.51, 60.86, 66.23, 111.83, 114.20, 120.39, 122.20, 147.01, 149.38, 168.70

<i>EI</i> -Massenspektrum	Molekülionenpeak 210 g mol^{-1}		
<i>Elementaranalyse</i> [%]	berechnet	gefunden	Literatur [51]
C	62.85	62.75	62.72
H	6.71	7.01	6.97

2.2.1.3 Stufe 3: Synthese des β -Hydroxyesters

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Unter Argon Schutzgas wurden in einem 1l Dreihalskolben mit KPG-Rührer zu einer Lösung von 16.3 ml (0.12 mol) Diisopropylamin in 100 ml wasserfreiem THF, 75 ml (0.12 mol) n-Butyl-Lithium-Lösung in Hexan (1.6 M) unter Rühren, bei 4°C, in einem Zeitraum von ca. 15 min zugegeben. Nach der Zugabe wurden weitere 30 min bei der gleichen Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz im Ethanol/ Trockeneis - Bad auf -72°C gekühlt, und 21 g (0.1 mol) Ethyl-2-methoxyphenoxy-acetat, gelöst in 100 ml wasserfreiem THF, in einem Zeitraum von ca. 1 h langsam zugetropft. Danach wurden 24.2 g (0.1 mol) Benzylvanillin, gelöst in 100 ml wasserfreiem THF, bei der gleichen Temperatur innerhalb von ca. 2.5 h langsam zugegeben und weitere 4 h bei -72 °C gerührt. Die entstandene blaßgelbe Lösung wurde in einen 2 l Scheidetrichter überführt und mit 100 ml wässriger, gesättigter NaCl-Lösung versetzt. Dann wurde mit 10 %iger Salzsäure neutralisiert und mit 500 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit jeweils 100 ml Ether gewaschen. Die organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde filtriert und der Ether abdestilliert. Das Produkt war ein gelbes Öl, welches nicht kristallisierte. Es wurde über eine Chromatographiesäule mit Kieselgel als stationäre Phase und Chloroform als Eluent gereinigt. Das Produkt war ein Gemisch von ca. 75 % erythro- zu 25 % threo-Isomer.

Ausbeute: 41 g (90 %)

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = (erythro) 1.09 (3H, t, ³J=7.2), 3.81 (3H, s), 3.86 (3H, s), 4.10 (2H, q, ³J=7.0), 4.70 (1H, d, ³J=7.2), 5.12 (2H, s), 6.80-7.07 (7H, m), 7.33-7.41 (5H, m), (threo) 1.00 (3H, t, ³J=7.2), 4.48 (1H, d, J=7.1)

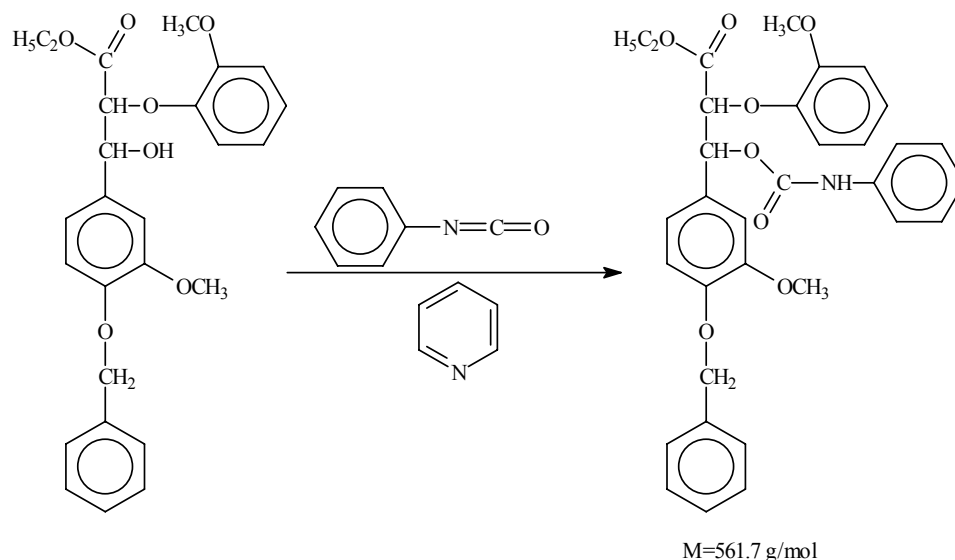
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, breitbandenkoppelt)

δ [ppm] = 13.87, 55.58, 60.97, 70.75, 73.65, 83.57, 110.71, 112.26, 113.53, 117.85, 119.12, 120.57, 123.60, 126.34, 127.07, 128.30, 133.37, 137.04, 147.10, 147.74, 149.41, 150.36, 169.20, 191,21

<i>EI-Massenspektrum</i>	Molekülionenpeak 452 g mol ⁻¹		
<i>Elementaranalyse [%]</i>	berechnet	gefunden	Literatur [51]
C	69.01	67.90	68.84
H	6.24	5.88	6.39

2.2.1.4 Stufe 4 Synthese des Carbamats

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Ein Gemisch von 20 g des isomeren β -Hydroxyesters und 8.02 g Phenylisocyanat in 50 ml wasserfreiem Pyridin wurde 5 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden 20 ml wasserfreies Methanol zugegeben und weitere 10 min auf 100°C erhitzt, um überschüssiges Phenylisocyanat zu zerstören. Nach dem Abkühlen und dem Überführen in einem Scheidetrichter wurde die Lösung mit 300 ml Chloroform, 100 ml gesätt. $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ und 100 ml 10 %ige Salzsäure versetzt und ausgeschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde noch zweimal mit gesättigter $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ mit etwas NaHCO_3 gewaschen. Es wurde über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die zurückbleibende braune ölige Substanz wurde in Ethanol umkristallisiert, woraus ein schwach gelbliches Pulver erhalten wurde.

Ausbeute: 14.3 g (56 %)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 1.13 (3H, t, $J=7.2$), 1.56 (1H, breit, s), 3.69 (3H, s), 3.87 (3H, s), 4.12 (2H, q, $J=7.1$), 4.96 (1H, d, $J=6.0$), 5.10 (2H, s), 6.13 (1H, d, $J=6.0$), 6.73-7.36 (17H, m)

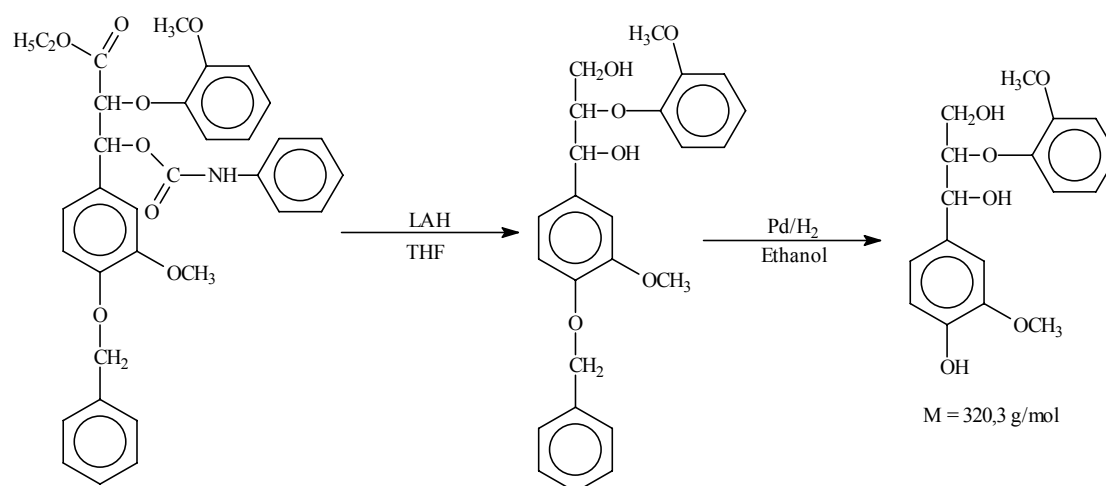
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , breitbandenkoppelt)

δ [ppm] = 13.91, 55.91, 61.35, 71.05, 75.64, 80.90, 112.12, 112.81, 113.57, 118.30, 118.70, 120.44, 120.88, 123.53, 127.23, 127.79, 128.50, 129.02, 137.10, 137.57, 147.15, 148.59, 149.49, 150.50, 151.88, 168.78, 182.92

<i>EI-Massenspektrum</i>	Molekülionenpeak 571 g mol ⁻¹		
<i>Elementaranalyse [%]</i>	berechnet	gefunden	Literatur [51]
C	69.34	69.09	69.13
H	5.82	6.00	5.74
N	2.45	3.3	2.48

2.2.1.5 Stufe 5 Reduktion des Carbamats

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Zu einer Lösung von 2.28 g Lithiumaluminiumhydrid (LAH) in 140 ml wasserfreiem THF wurde bei 50°C unter Argon eine Lösung von 10.58 g des Carbamats in 70 ml THF innerhalb von 90 min langsam zugetropft. Danach wurde noch 60 min bei gleicher Temperatur weitergerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und es wurde ein Gemisch von 6 ml Wasser in 20 ml THF langsam zugegeben, um überschüssiges LAH zu zerstören. Dann wurde Trockeneis zugegeben, abfiltriert und der Rückstand mit Essigsäureethylester gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, in einen Scheidetrichter überführt und mit 10 %iger Salzsäure und gesätt. NaCl_(aq)-Lösung geschüttelt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das Produkt war eine gelbliche Substanz, die nicht näher charakterisiert, sondern unmittelbar weiter umgesetzt wurde.

Ausbeute: 7.0 g

Die Substanz wurde in 100 ml Ethanol gelöst und es wurden 2 g Palladium/Aktivkohle (5 %ig) zugegeben. Dann wurde 5 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Im Anschluss wurde filtriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum

verdampft, wobei eine schaumige schwachgelbe Substanz als Produkt zurückblieb.

Ausbeute: 4.1 g (64%)

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 3.67 (2H, dd, J²=12,25, J³=3.4), 3.83 (3H, 2), 3.84 (3H, s), 3.83-3.93 (2H, m), 4.13 (1H, dd, J=8.5, J=6.3), 4.94 (1H, d, J=4.7), 6.81-7.03(7H, m)

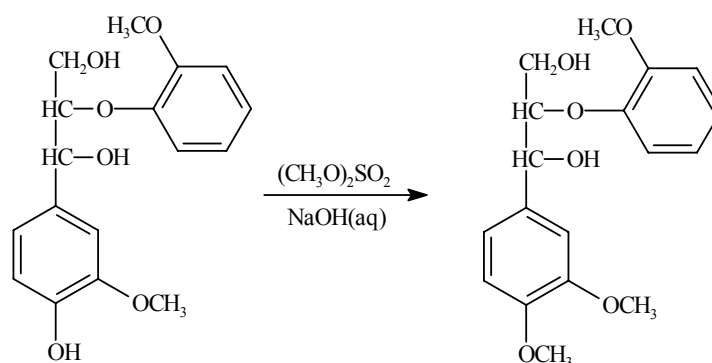
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, breitbandentkoppelt)

δ [ppm] = 55.84, 55.92, 60.70, 72.75, 87.16, 108.74, 112.18, 114.26, 119.04, 120.74, 121.58, 124.07, 131.87, 145.09, 146.61, 146.87, 151.48

<i>EI-Massenspektrum</i>	Molekülionenpeak 320 g mol ⁻¹	
<i>Elementaranalyse [%]</i>	berechnet	gefunden
C	63,74	63,33
H	6,29	6,52

2.2.2 Synthese von Veratrylglycerin-β-Guajacol-Ether

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Die Veretherung der phenolischen Einheit wurde mit Dimethylsulfat nach den allgemeinen Versuchsvorschriften durchgeführt. Der Ansatz betrug 1 g GG-Ether (3.1 mMol) in 150 ml Natronlauge. Es wurde mit einem Überschuß von 1.25 Mol Natriumhydroxid pro Mol zu verethernde Gruppe gearbeitet. Dann wurde langsam Dimethylsulfat in äquimolarer Menge

zugetropft, so dass die Temperatur unter 40 °C blieb. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde gerührt und dann 30 min bis zum Sieden erhitzt um nicht umgesetztes Dimethylsulfat zu zerstören. Anschließend wurde angesäuert und mit Diethylether extrahiert, wobei allerdings Edukt und Produkt in die organische Phase überwechselnden. Die Etherphase wurde anschließend 20 mal mit Wasser extrahiert, wobei sich das Edukt langsam bis unter die Nachweisgrenze (HPLC) entfernen ließ. Anschließend wurde die Etherphase verdampft. Es fiel eine klebrige, harzähnliche, farblose bis leicht gelbliche Substanz an.

Ausbeute: 0.38 g (37 %)

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 3.62 (2H, dd, J²=12.2, J³=3.2), 3.81 (9H, s), 4.13 (1H, dd, J=9.6, J=5.4), 4.91 (1H, d, J=4.9), 6.77-7.02 (7H, m)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, breitbandenkoppelt)

δ [ppm] = 55.76, 55.80, 60.70, 72.63, 87.05, 109.26, 110.94, 112.09, 118.39, 120.63, 121.49, 123.96, 132.59, 147.14, 148.36, 148.98, 151.39

<i>EI-Massenspektrum</i>	Molekülionenpeak 334 g mol ⁻¹	
<i>Elementaranalyse [%]</i>	berechnet	gefunden
C	64.66	64.44
H	6.63	6.19

2.3 NATURSTOFF HOLZ FÜR DIE PAPIERHERSTELLUNG

Ziel dieses Abschnitts ist es einen kurzen Einblick in die Biologie des Holzes zu geben, welche ja unmittelbar mit dem Thema dieser Arbeit, der Degradierung von Lignin unter Erhalt der Cellulosefaser für die Papierherstellung, verknüpft ist. Danach wird eine kurze, chronologische Abhandlung über die Zellstoffbleiche von den Anfängen bis heute gegeben, wo die wichtigsten Entwicklungen in Bezug auf die verwendeten Bleichchemikalien erörtert werden. Zum Schluß wird ein Einblick in neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet gegeben.

2.3.1 Die Biologie des Holzes

Holz ist ein morphologisch und chemisch sehr uneinheitlicher Stoff. Zu dem Begriff Holz zählt man den Bereich der Pflanzen, der sich vom Kambium nach innen abgrenzt. Das Kambium ist eine teilungsfähige Schicht aus undifferenzierten Zellen, die im Frühjahr zu Beginn einer Wachstumsperiode mit der Zellteilung beginnt. Zuerst wird sehr weithlumiges Frühholz gebildet, an das sich später in der Wachstumsperiode engerlumiges Spätholz anschließt. Im Herbst endet die Wachstumsperiode und beginnt, nach einer Ruhezeit im Winter, im Jahr darauf wieder von vorn. Dieser Zyklus führt zu den allgemein bekannten Wachstumsringen, an denen sich das Alter der Bäume abschätzen lässt. Bei mikroskopischer Betrachtung ist die eigentliche Holzfaser eine mehrere mm lange, dickwandige Zelle, deren enger, intrazellulärer Hohlraum mit Luft gefüllt ist. Gefäßzellen der Pflanze dagegen sind dünnwandig mit relativ großen Hohlräumen wo der Wassertransport stattfindet.

Von der chemischen Zusammensetzung her besteht z.B. Nadelholz aus ca. 45-50 % Cellulose, 25-30 % Lignin und 15-20 % Polyosen, welche früher als Hemicellulosen bezeichnet wurden. Weiterhin finden sich noch Stoffe wie Harze, Wachse, Terpene, Phenole, Chinone, Farbstoffe, Fette, Zucker, Mineralstoffe u.s.w. in der Pflanze. Eine Elementaranalyse von trockenem Holz ergibt in etwa eine Zusammensetzung von 49.1 % Kohlenstoff, 6.3 % Wasserstoff, 44 % Sauerstoff, 0.1 % Stickstoff und etwa 0.5 % Mineralien. Daraus folgt, dass die Chemie des Holzes sich hauptsächlich mit den Atomen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff beschäftigt, was auch die Strukturen der im späteren Teil der Arbeit verwendeten Ligninmodellsubstanzen widerspiegeln.

Die Cellulose ist der mengenmäßige Hauptbestandteil der Bäume, da nahezu alle Zellwände der Pflanze daraus bestehen. Cellulose ist ein isotaktisches 1,4- β -Polyacetal von Cellobiose. Cellobiose (4-O- β -D-Glucopyranosyl-D-glucose) besteht aus 2 Molekülen Glucose, von welcher in einem Cellulosestrang ca. 500 bis 5000 Moleküle verknüpft sind, was Molmassen von 50000 bis 500000 ergibt. Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den 3-Hydroxygruppen und den Ringsauerstoffatomen benachbarter Glucoseeinheiten sorgt für eine Versteifung des Moleküls, so dass die freie Drehbarkeit um die glucosidischen Bindungen nicht mehr gewährleistet ist, bewirkt aber damit eine enorme Zugfestigkeit des Strangs. Durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der 6-Hydroxygruppen zu

benachbarten Strängen ergibt sich die in der Pflanze typische Ausbildung der Microfibrillenstruktur mit 60 bis 70 parallelen Strängen.

Der mengenmäßig zweithäufigste Stoff im Holz ist das Lignin, welches die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt. Lignin ist ein vernetzter, hochmolekularer Stoff, der sich aus Phenylpropaneinheiten durch radikalische Reaktionen bildet. Je nach Holzart und Herkunft ist die Phenyleinheit mit einer bis drei Hydroxy bzw. Methoxyeinheiten substituiert und die Propylstruktur besitzt ein bis zwei Hydroxygruppen. Durch den vernetzten Aufbau sorgt das Lignin für die Druckbeständigkeit des Holzes, was zusammen mit der Zugfestigkeit der Cellulose die idealen Materialeigenschaften ausmacht. Der vernetzte, aromatische Aufbau bewirkt allerdings auch die Unlöslichkeit des Lignins, sowie die chromophore Farbgebung des Holzes infolge delokalisierten π -Systeme und farbigen Zusatzstoffen wie Flavonoide. Das Lignin fungiert in der Pflanze zudem als Barriere gegen mikrobiologischen Angriff, dient als natürlicher Radikalfänger und trägt damit zum Schutz der Pflanze bei. Die Radikalfängereigenschaften zeigen aber auch die mögliche Angreifbarkeit des Lignins, was die Grundlage des hier dargestellten Bleichverfahrens darstellt. Das Lignin kommt hauptsächlich in den Zellwänden vergesellschaftet mit der Cellulose vor. Zwischen dem Lumen der Zelle und der Abgrenzung zur nächsten Zelle befinden sich drei Zellwände (Abb. 11), die sekundäre Zellwand, die primäre-Zellwand und die Mittellamelle (von innen nach außen).

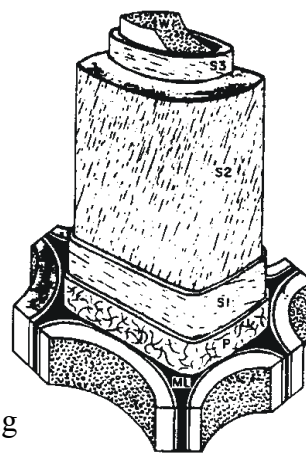


Abb. 11
Schematische Darstellung
einer Holzzelle [52]

Die sekundäre Zellwand wird nochmals in drei Untereinheiten unterteilt in S_1 , S_2 und S_3 , wobei die S_1 und S_3 Zellwände eine Dicke von 0.1 bis 0.2 μm besitzen, während die S_2 Schicht der Zellwand 1- 10 μm dick ist und damit 80-95% des Zellwandmaterials beinhaltet [53]. Alle diese Zellwände sind aufgebaut aus Cellulose-Mikrofibrillen mit Lignineinlagerungen und Hemicellulosen. Die primäre Zellwand hat einen signifikant höheren Ligninanteil als die sekundäre Zellwand, während die Mittellamelle hauptsächlich aus Lignin besteht. Trotzdem befindet sich aufgrund ihrer Dicke mengenmäßig das meiste Lignin (ungefähr 70 %) in der sekundären Zellwand. Die Betrachtung des Zellaufbaus macht deutlich, wie wichtig für eine chemische Bleiche das vorherige Zermahlen der Holzschnipsel zu dem Holzbrei, der Pulpe ist, da hierdurch die Zellwände aufgebrochen werden und nur dann die Chemikalien die Möglichkeit

haben innerhalb einer akzeptablen Zeit mit dem Lignin zu reagieren. Das Bleichen von Rotholz bedarf anderer Prozessschritte als das Delignifizieren von Zellstoffbrei (Pulpe).

Bei der in den Pflanzen am dritthäufigsten vorkommenden Gruppe der Polyosen oder Hemicellulosen handelt es sich um Polysaccharide mit einem deutlich niedrigerem Polymerisationsgrad als bei Cellulose (zwischen 50 bis 250 Einheiten). Sie kommen meist in den Zellwänden vor, immer vergesellschaftet mit Cellulose und Lignin. Die Polyosen kann man in Pentosen und Hexosen einteilen, wobei bei einem Laubbaum 75 % der Polyosen Pentosen sind, bei einem Nadelbaum ist es umgekehrt. Die Polyosen sind oftmals in Alkalien, verd. Säuren oder sogar heißem Wasser löslich, so dass sie bei den primären Vorbehandlungen des Holzes herausgelöst werden und bei unserem Bleichverfahren mit Sulfat-Zellstoff (siehe nächsten Abschnitt) keine Rolle mehr spielen.

2.3.2 Aufschluss und Bleichmethoden

Im 19. Jahrhundert begann mit der Erfindung des Holländers (Mahlmaschine), der Langsieb-, und Rundsiebpapiermaschine, des Holzschliffs und der Herstellung von Papier aus Holz mit den Natron-, Sulfit- und Sulfat-Verfahren die moderne Papierherstellung. Man muß unterscheiden zwischen dem Aufschluss des Holzes, was durch die oben erwähnten Verfahren bewerkstelligt wird und einen Großteil des Lignins entfernt und der anschließenden Bleiche, die der Restligninentfernung dient und zu weißem Material führt. Dies bedeutet, dass nach dem Aufschluss die noch braune Färbung des Zellstoffs erhalten bleibt, so dass aus diesem Material hergestelltes Papier die von ungebleichtem Papier bekannte Färbung aufweist. Aus diesem Grund wird der aufgeschlossene Zellstoff weitergehenden Bleich- und Delignifizierungsschritten unterzogen. Die verwendeten Verfahren werden auf den nächsten Seiten kurz erläutert und deren Vor- und Nachteile beschrieben.

2.3.2.1 Sulfit-Aufschluß

Der Sulfit-Aufschluss [54] ist das in deutschen und österreichischen Papiermühlen verwendete Verfahren. Die Holzschnitzel werden in einer Lösung aus Hydrogensulfiten oder Sulfiten von Calcium (9-13 g/l) oder Magnesium (12.5 g/l) gekocht. Beim sauren Bisulfitverfahren ist die Hydrogensulfit Lösung von überschüssigem SO_2 (50-100 g/l) sauer; ist weniger Schwefeldioxid vorhanden (40 g/l), nennt man das Verfahren Magnesitverfahren. Der saure Bisulfitaufschluß wird bei niedrigen pH-Werten von 1.5 bis 2 und bei Temperaturen von 125 - 145 °C durchgeführt, beim Magnesitverfahren wird im schwach sauren Bereich von pH 3.5 bis 5.5 und bei Temperaturen von 160 °C gearbeitet. In der an anorganischen Schwefelverbindungen hochkonzentrierten Aufschlußlösung wird das hydrophobe Lignin durch Einführung hydrophiler

schwefelhaltiger Gruppen infolge Sulfonierung und hydrolytischer Spaltung in eine wasserlösliche Form überführt. Neben der Spaltung der Ligninmoleküle kommt es bei Einführung der schwefelhaltigen Sulfo- und Mercaptogruppen in die Seitenketten des Moleküls zur Abspaltung von Hydroxyl- oder Alkylethergruppen. Der pH-Wert der Kochlösung wird durch Basenzugabe auf einen konstanten Wert reguliert, da in zu stark saurem Milieu das gelöste Ligninsulfonat wieder zu längeren Ketten kondensiert und ein Abbau der Cellulose erfolgt. Nach dem Kochprozess wird der erhaltene Zellstoff gewaschen, die restliche Kochflüssigkeit vom Fasermaterial abgepresst und die verbrauchte Aufschlusslösung der Chemikalienrückgewinnung zugeführt.

2.3.2.2 Sulfat-Aufschluss

Sulfatzellstoff wird durch Kochen der Holzschnitzel in alkalischer Lösung bei Temperaturen von 170-190 °C erzeugt [54, 55]. Da beim Sulfataufschluss durch das alkalische Kochen die Harzbestandteile verseift und gelöst werden, können auch harzreiche Hölzer wie Kiefer zur Zellstoffherstellung nutzbar gemacht werden, welche beim Sulfitverfahren nicht verwendet werden können. Die Aufschlußlösung enthält als wirksame Stoffe Natriumhydroxid und Natriumsulfid (angegeben als Na_2O in einer Konzentration von 40-60 g/l), in manchen Fällen Natriumcarbonat und eventuell geringe Mengen Anthrachinon zur Erhöhung der Ausbeute. Unter den stark alkalischen Reaktionsbedingungen (pH=14) bei Temperaturen von 160-180°C erfolgt die Auslösung des Lignins in Form von wasserlöslichen Phenolat-Verbindungen (Alkalilignin) innerhalb von 4-6 Stunden, wobei durch Alkaliverbrauch der pH-Wert um ein bis vier Stufen absinkt. Gleichzeitig spaltet sich ein Teil der Methoxygruppen des Lignins als Methanol, Methylmercaptan oder Dimethylsulfid ab. Saure Abbauprodukte der Kohlenhydrate des Lignins wie Essigsäure, Saccharinsäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Methylglyoxal und Milchsäure binden etwa drei Viertel der eingesetzten Alkalimenge, nur ein Viertel des Alkali dient zur Bindung der aus dem Lignin stammenden Phenole. Bei diesem Aufschluss wird ferner ein Großteil der Hemicellulose und der Cellulose gelöst. Die verbrauchte Aufschlusslösung, die sogenannte Schwarzlauge, welche herausgelöste Holzbestandteile enthält, wird nach dem Eindampfen thermisch verwertet. Die hierbei zurückgewonnenen Kochchemikalien dienen zur Herstellung neuer Kochlösung, der sogenannten „Weißlauge“, für einen weiteren Aufschlussprozess.

2.3.2.3 Bleichung der aufgeschlossenen Zellstoffe

Im 19. Jahrhundert begann man die aufgeschlossenen Zellstoffe einem weiteren Bleichschritt zu unterziehen, wozu man als einzige Verbindung Calciumhypochlorit (H) verwendete. Durch Einführung eines alkalischen Extraktionsschrittes (E) zwischen zwei Hypochlorit-Behandlungen konnte man die Weiße steigern. 1930 wurde elementares Chlor (C) in die Papierbleiche eingeführt, so dass die Sequenz CEH zu einer bis dahin unerreichten Weiße bei gleichzeitig

hoher Qualität, sprich Reißfestigkeit der Papiere führte. Ab 1950 wurde der Einsatz von Chlordioxid (D) in den Bleichsequenzen etabliert, so dass man lange Jahre mit der Reaktionsabfolge CEHDED arbeitete. In 70er Jahren wurde die Sauerstoffbleiche entwickelt, was die Kosten für die Bleiche senken konnte, da diese als billige Chemikalie den ersten Schritt bestritt (OCDEDED), so dass in den weiteren Stufen der Chemikalieneinsatz sinken konnte. Als man feststellte, dass geringere Mengen an Chlordioxid die Festigkeit des Papiers verbesserten wurde die Sequenz auf CDEODED geändert. Während der 80er Jahre begann mit der Detektion von Dioxinen, Furanen und chlorierten Verbindungen in den Abwässern von Papiermühlen eine Revolution. Die Papierindustrie begann größere Mengen Chlor durch Verwendung von Chlordioxid einzusparen, was die Menge an chlorierten Verbindungen gemessen als AOX (adsorbable organic halogens) in den Abwässern senkte. Gleichzeitig wurde der Einsatz von Wasserstoffperoxid (P) in den Bleichschritten notwendig, um die Helligkeit des Zellstoffs aufrechtzuerhalten. Eine typische Sequenz sah dann die Schritte ODEOPED vor. 1992 begann mit dem Einsatz von Ozon (Z) die Einführung des vorerst letzten Entwicklungsschrittes in die Papierbleiche [56, 57]. Mit der Sequenz OZED konnten sehr gut Bleichergebnisse bei hoher Papierqualität und geringer AOX-Belastung erreicht werden. Trotzdem ist es weiterhin das Ziel völlig chlorfrei zu Bleichen, ohne die Qualität des Papiers durch übermäßigen Einsatz von unselektivem Ozon bei niedrigen pH-Werten zu mindern. Die auf den nächsten Seiten untersuchte Methode der elektrochemischen mediatorgestützten Bleiche (EMB) soll einen Beitrag dazu leisten.

2.3.2.4 Konzept der EMB-Bleiche

Der in der Natur ablaufende Abbau von Holz wird durch Enzyme verursacht und läuft über oxidative, radikalische Mechanismen. Die Reaktionen verlaufen aber für einen industriellen Prozess viel zu langsam, da Aufgrund der Größe der Enzyme diese nicht in der Lage sind in die Faser zu diffundieren. Aus diesem Grund wurde das Konzept der mediatorgestützten Elektronenübertragung von dem Holz auf die Enzyme untersucht [17]. Der Vorteil des niedermolekularen Mediators ist die Fähigkeit in die Faser einzudringen. Die ersten Versuche in diese Richtung wurden anfang der 80er Jahre unternommen, mit dem Enzym Laccase und den Mediatoren ABTS (Diammoniumsalz der 2,2'-Azino-bis-(3-ethyl-2,3-dihydro-1,3benzthiazol-6-sulfonsäure) bzw. HOBt [58, 59]. Die Probleme bei der Verwendung dieses Konzepts liegen auf der Hand, da die Rahmenbedingungen, sprich pH-Wert und Temperatur der maximalen Aktivität der Enzyme angepasst werden müssen [60]. Die verwendeten Mediatoren müssen zwingend Enzymsubstrate sein, so dass man für ein bestimmtes Enzym auf eine bestimmte Chemikaliengruppe limitiert ist. Die vollständige Redoxreaktion der Enzyme ist zumeist die Oxidation der Substrate und die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, was eine ausreichende Sauerstoffversorgung der Enzyme voraussetzt und das aufwendige Einblasen von Luft bzw. Sauerstoff in die Reaktionslösung bedeutet. Zudem sind die Kosten für die Enzyme hoch und deren Einsatz einmalig.

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Konzept substituiert die Enzyme durch eine Elektrode, so dass die Aktivierung der Mediatoren durch elektrischen Strom bewerkstelligt wird (Abb. 12) [25]. Dadurch hebt sich die Beschränkung auf Enzymsubstrate auf und es steht die ganze Breite der Redoxmediatoren zur Verfügung. Die Rahmenbedingungen für die Prozessführung orientieren sich nicht mehr an dem Enzym, sondern an dem die Reaktion mit dem Zellstoff durchführenden Mediator. Dieser dient als Transporter für die Oxidationskraft der Anode in die Holzfaser. Die dazu benötigte Elektrolysezelle unterliegt keinem nennenswerten Verschleiss und die Stromkosten sind wesentlich ökonomischer als die Enzymdarstellung.

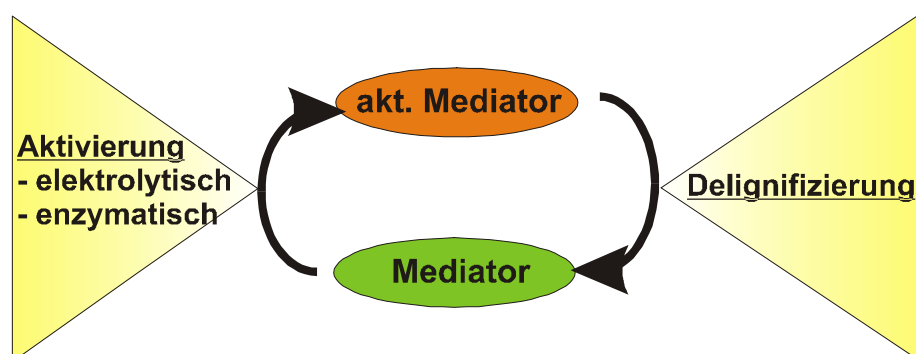


Abb. 12 Reaktionsschema der elektrochemischen mediator-gestützten Delignifizierung.

Die Vorteile gegenüber den heute angewandten Bleichverfahren liegen klar auf der Hand. Es werden weder chlorierte noch schwermetallhaltige Bleichemikalien verwendet, so dass eine aufwendige Abwasserreinigung entfällt. Es fällt kein Transport oder Lagerung von gefährlichen Gütern an da die aktive Spezies vor Ort dargestellt wird. Das System erfordert durch die Reaktivierung geringere Chemikalienmengen, was die Umweltverträglichkeit fördert und Kosten senkt. Das Bleichverfahren ist sehr selektiv und schonend, was die Qualität der Papiere erhöht. Durch die externe Implementierbarkeit der für die elektrochemische Aktivierung notwendigen Geräte ist eine große Kompatibilität zu bestehenden Anlagen gegeben. Diese Vorzüge rechtfertigen den Forschungsaufwand näher in die Reaktion der aktivierten Mediatoren mit dem Zellstoff vorzudringen und eine weitere Verbesserung der Parameter zu bewirken.

3 ELEKTROCHEMISCHE MEDIATORGESTÜTZTE DELIGNIFIZIERUNG

3.1 ELEKTROCHEMISCHE BLEICHE MIT DER DEMONSTRATIONSANLAGE ZUR ELEKTROCHEMISCHEN DELIGNIFIZIERUNG

Bei der Demonstrationsanlage zur elektrochemischen Bleiche von Zellstoffen wird der Mediator in einer Elektrolysezelle extern, durch Oxidation zum Violursäureiminoxidradikal, aktiviert. Als Mediator kommt ausschließlich Violursäure-Monohydrat zum Einsatz, da der Mediator im Vorfeld sehr gut charakterisiert wurde [26,61] und in Laboransätzen die delignifizierende Wirkung erprobt wurde [23,25,26,28]. Die in den Versuchen eingesetzte Violursäure wurde mit einem Reinheitsgrad von 98 % von der Firma Fluka-Sigma-Aldrich bezogen.

3.1.1 Elektrolysezelle und Elektrolyse

Die Elektrolyse wird mit einer Durchfluss-Elektrolysezelle durchgeführt. Die Lösung durchströmt die Zelle von unten nach oben, so dass immer eine maximale Zellenfüllung gewährleistet ist. Die Elektrodenplatten bestehen aus platinierterm Titan (Anode) und Edelstahl 1.4571 (Kathode). Die aktive Fläche pro Plattenseite beträgt 300 cm^2 . Die Anodenfläche wurde durch das Aufpunkten eines ebenfalls platinieren Titan-Streckmetalls mit dem Flächenfaktor 2.1 verdoppelt. Durch die elektrochemische Platinierung des Titans entsteht eine raue Oberfläche, welche nochmals eine nicht spezifizierbare Vergrößerung der Oberfläche bewirkt. Durch Aufbringen des Streckmetalls an der Anode wird auch die Ausbildung von sehr langsamen, laminaren Strömungen in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche verhindert, welche die

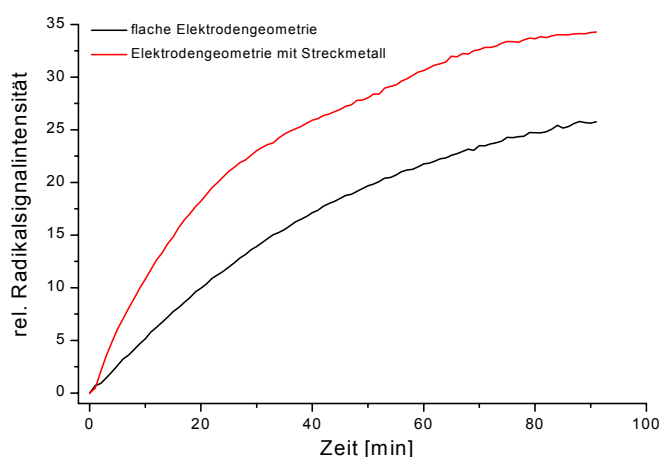


Abb. 13 Elektrodeneffektivität von Elektroden (Anode Pt, Kathode Fe) mit ungestörter, laminarer Strömung (schwarz) und turbulenter Strömung (rot). Die aktive Oberfläche betrug in beiden Fällen 200 cm^2 .

Effektivität der Elektrode verringert (Abb. 13). Kathodenseitig wird eine turbulente Strömung durch Nylonnetze (Fadenstärke 1mm) erzeugt. Die Messungen in Abb. 1 wurden mit 2 mM Violursäurelösung in 0.1 mM Acetatpuffer pH 4.5 durchgeführt. Es wurde für beide Messungen die selbe Edelstahlkathode verwendet. Der Radikalintensitätsunterschied betrug im Durchschnitt ca. 33 %, wobei besonders der geringe Anstieg im Fall der flachen Elektrodengeometrie nachteilig ist, da im Bleichbetrieb nach Generierung der Radikale diese sofort mit Pulpe reagieren, so dass ein Akkumulieren der Radikalkonzentration im frühen Prozessstadium unterbleibt.

Die für die Elektrolyse günstigste Spannung hängt von dem Oxidationspotential der Violursäure (1 V vs. NHE) [25,62,63], den Überspannungsabhängigkeiten der Redoxpaare des Kathoden und Anodenprozesses, von den Elektrodenmaterialien, sowie dem Widerstand des verwendeten Elektrolyten ab. In Abb. 14 ist die spannungsabhängige Radikalgenerierung von Violursäure abgebildet.

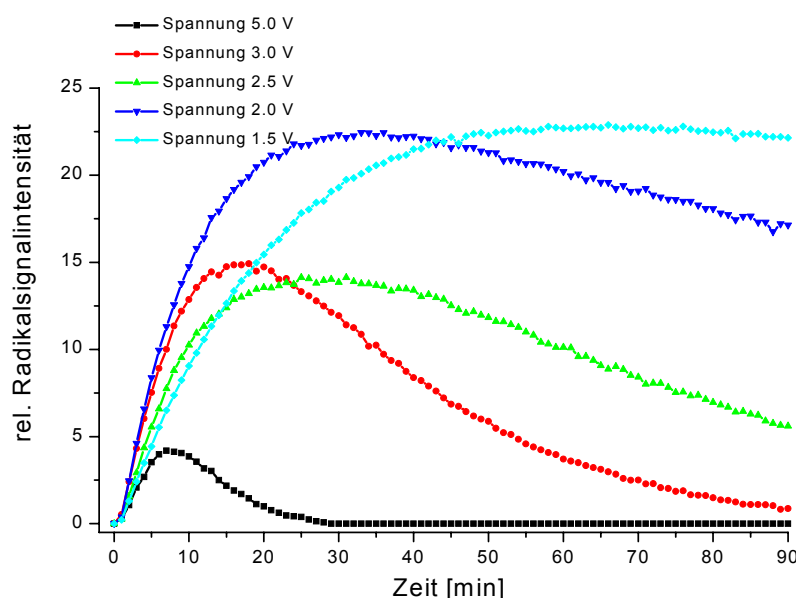


Abb. 14 Spannungsabhängigkeit der Violursäureradikalgenerierung. Als Spannungsquelle kam ein stabilisiertes Netzgerät zum Einsatz. Als Anodenmaterial wurde Platin, als Kathodenmaterial Edelstahl verwendet.

Dem Graphen ist zu entnehmen, dass die Spannung, welche zu einer maximalen Radikalintensität führt zwischen 1.5 und 2.5 V liegt. Später abgebildete Messungen mit getrennten Elektrodenräumen werden zeigen, dass die ideale Elektrolyse-Spannung bei 1.7 bis 1.8 V angesiedelt ist. Höhere Spannungen führen zu geringeren Radikalmengen, was durch die Überoxidation der Violursäure zur Nitrobarbitursäure (Oxidationspotential ca 1.6 V vs. SCE) , sowie das Vorhandensein von großen Mengen an naszierendem Sauerstoff an der Anode infolge Wasszersetzung erklärt werden kann. Bei zu geringen Spannungen (1.5 V) verlangsamt sich die Radikalentstehung, da das Maximum des Oxidationspotentials im Elektrolysesystem unter-

schritten wird. Es ist zu erkennen, dass bei 1.5 V Spannung zeitverzögert um 20 min die gleiche absolute Radikalkonzentration wie bei 2.0 V erreicht wird, aber mit einer geringeren Steigung. Zudem verlangsamt sich die elektrodeninduzierte-Abbaureaktion des Radikals, so dass die absolute Radikalkonzentration nahezu konstant bleibt.

Als Elektrolyt werden im Fall der Zellstoffbleiche immer wässrige Medien verwendet, da für industrielle Mengen die Verwendung von organischen Lösungsmitteln zu kostenträchtig wäre. Zudem ist das Aufquellen des Zellstoffs, so dass das Bleichagenz in die Faser eindringen kann, nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Dioxan, Methanol möglich [64]. Eine mögliche Verwendung von Lösungsmittelgemischen, analog dem heutzutage wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht mehr durchgeführten Organosolv-Verfahren zum Delignifizieren von Zellstoff [54], wurde nicht in Betracht gezogen und auch noch nicht ausreichend getestet. Es ist zwar bekannt, dass sich die Stabilität der Violursäureradikale durch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln steigern lässt und dass eine Reaktion zwischen der Pulpe und den Radikalen in organischen Lösungsmitteln stattfindet, doch konnte eine nennenswerte Delignifizierung noch nicht erbracht werden.

Für Laboruntersuchungen wurde immer 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 verwendet. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, da es die Eigenschaften hoher Leitfähigkeit und elektrochemischer Beständigkeit für die Elektrolyse mit den Vorteilen eines Puffersystems kombiniert. In der industriellen Praxis ist die Verwendung von Puffersystemen als Lösungsmittel im Megatonnenmaßstab aus kosten- und umwelttechnischen Gründen undenkbar. Aus diesem Grund mußte die Vergleichbarkeit der Radikalgenerierung zwischen Laborbleiche und Pilotanlagenbleiche, wo schwefelsaures Leitungswasser eingesetzt wurde sichergestellt werden (Abb. 15).

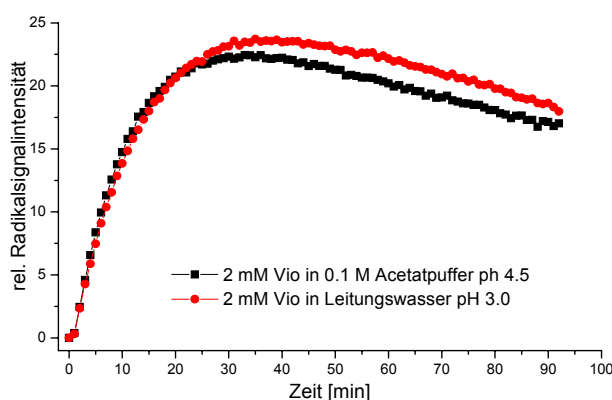


Abb. 15 Vergleich des Lösungsmiteleinflusses auf die Radikalgenerierung.

Der etwas niedrigere pH-Wert im Fall der Leitungswasser-Messung liegt daran, dass der Eigen-pH-Wert von Violursäure bei einer 2 mM Konzentration bei pH 4 liegt und somit durch Zugabe von geringen Mengen Schwefelsäure unter den Wert des gepufferten Systems absinkt. Wie [26] zu entnehmen ist ändert sich die Radikalstabilität zwischen pH 2 und pH 4.5 nicht signifikant. Dem Leitungswasser in der Anlage wurde zur Verbesserung der Leitfähigkeit für RDE-Voltammetrische Messungen Natriumsulfat zugesetzt (70 g entsprechen einer 0.025 mM Lösung).

Im Bezug auf das Elektrodenmaterial läßt sich verallgemeinernd sagen, dass die Redoxreaktionen von organischen Substraten sehr viel weniger vom Elektrodenmaterial abhängig sind als bei anorganischen Substraten wie z.B. das Extrembeispiel der Oxidation von Wasserstoff an Quecksilberelektroden oder Platinelektroden zeigt. Als Anodenmaterial wurde aus zwei Gründen Platin gewählt. Violursäure gilt als Chelatligand und bildet somit Komplexe mit anorganischen Ionen. Als Beispiel ist der tiefblaue Violursäure-Eisen (III)-Komplex zu nennen. Diese Komplexbildung stört in geringem Umfang, wie das durch den natürlichen Abtrag von Eisenionen der Edelstahlelektroden in die Lösung geschieht, die Mediatoraktivierung nicht. Selbst größere Mengen von Eisen(III)-Ionen zeigen bei ESR-Messungen kaum einen Einfluß auf die Radikalgenerierung bzw. auf vorhandene Radikale. Eisen(II)-Ionen, als reduzierte Spezies bewirken natürlich einen sofortigen Radikalabbau. Da aber in der Pilotanlage durch elektrochemische Methoden Prozessparameter untersucht werden sollen, könnten elektrochemisch aktive Ionen wie Eisen die Analytik verfälschen, was bei der Verwendung von Platin ausgeschlossen ist. Der zweite Grund für die Verwendung von teuren, platinieren Titanelektroden ist die Tatsache, dass aufgrund der strikten Trennung von Pulpe und Elektrode eine mechanisches Abschleifen der Elektrode unterbleibt, so dass aufgrund der langen Lebensdauer der Elektrode diese sogar im großtechnischem Maßstab einsetzbar wären.

Nach durchgeführten Bleichsequenzen wurden Ablagerungen auf der Kathodenoberfläche festgestellt, welche massenspektroskopisch eindeutig als Uramil identifiziert wurden.

Tab. 1 Identifizierung der Kathodenablagerung nach elektrochemischer Bleiche		
<i>EI, 70 eV</i>	Ionensignale [m/z]	rel. Intensität [%]
Kathodenablagerung	207, 143, 100, 72, 58, 57, 44, 43, 36	10, 7, 8, 4, 6, 100, 37, 20, 7
Uramil Blindprobe	207, 143, 100, 72, 58, 57, 44, 43, 36	3, 19, 20, 10, 100, 53, 19, 10

Infolge weiterer Versuche mit getrennten Elektrodenräumen (Abtrennung durch poröse Glas- bzw. Keramikfritten) konnte Uramil eindeutig als Kathodenprodukt der Reaktion identifiziert werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Bildung von Alloxan ebenfalls primär im Kathodenbereich abläuft. Alloxan ist als Verunreinigung zu ca. 2 % in der verwendeten Violursäure anzutreffen und gilt als Hydrolyseprodukt. Es sind aber auch oxidative sowie reduktive Wege zur Bildung von Alloxan aus Violursäure und Nitrobarbitursäure (Abb. 16) beschrieben [65,66].

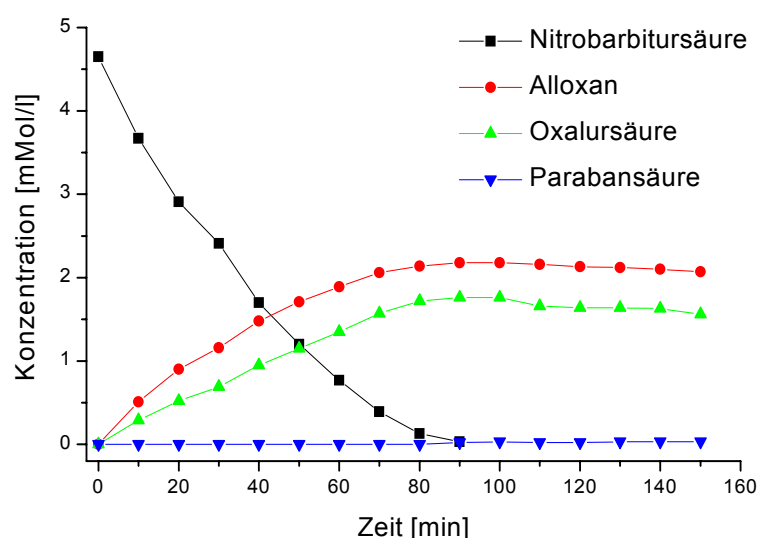


Abb. 16 Elektrolyse von Nitrobarbitursäure in ACP mit Pt-Elektroden bei 2.5 V führt zur Bildung von Alloxan, sowie in geringen Mengen zu Parabansäure und der offenkettigen Oxalursäure.

Es wird angenommen, dass der Reaktionsmechanismus den für die Nef-Reaktion angenommenen Mechanismen ähnelt. Diese Reaktionen verlaufen über heterogene Aktivierungsschritte gefolgt von Hydrolysereaktionen. In unserem Fall wird Alloxan überwiegend im Kathodenraum gefunden, so dass von einem reduktiven Mechanismus ausgegangen werden muß.

In einem nächsten Entwicklungsschritt wurde mit protonenleitenden Membranen als Elektrodenabtrennung gearbeitet, wie sie Nafion®-Membranen darstellen. Bei diesen Membranen handelt es sich um perfluorierte Ionentauscher-Polymere, die als Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluor[2-(fluorsulfonylethoxy)propylvinyl]-Ether dargestellt werden. In Abb. 17 ist die allgemeine Strukturformel abgebildet.

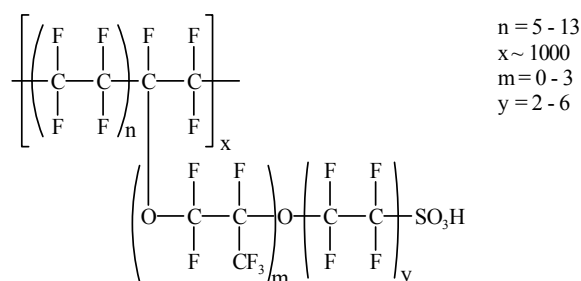


Abb. 17 Allgemeine Struktur von Nafion®-Membranen.

Trotz der großen unpolaren Bereiche der Membranen kann das Material durch Quellung große Mengen von Wasser oder anderen protischen Lösungen aufnehmen. Die Sulfonsäure-Gruppen ordnen sich in Clustern an, um die hydrophoben Bereiche von den hydrophilen abzugrenzen, und agieren auf diese Weise als Durchlass für Kationen und polare Substanzen. Die Durchlässigkeit ist abhängig von der Größe und den ionischen Eigenschaften der Substanzen. Die

Membran ist fast vollständig undurchlässig für Anionen und nichtpolare Substanzen. Die Leitfähigkeit der Membranen ist temperaturabhängig [35]. Bei Temperaturen um 50 °C wurde eine Verdopplung des Stromflusses bei ansonsten gleichen Elektrolyseparametern erreicht. Für die Elektrolyse in Abb. 18 wurde eine Nafion[®]-Membran vom Typ NE 450 verwendet, welche eine Teflon-Verstärkung besitzt und 0.43 mm stark ist. Man erkennt, dass bei 2.0 V Elektrolysespannung eine um ca. 25 % erhöhte relative Radikalmenge gegenüber einer Zelle ohne Separation der Elektrodenräume erreicht wird und dass der Anstieg der Kurve steiler verläuft. Auf die Geschwindigkeit der Abbaureaktion hat die Membran nur wenig Einfluß, da das Hauptabbauprodukt bei einer Violursäureelektrolyse ohne Anwesenheit von Zellstoff oder anderen oxidierbaren Substanzen 5-Nitrobarbitursäure ist, welche durch oxidative Mechanismen entsteht (Abb.22). Weiterhin ist erkennbar, dass bei Reduzierung der Elektrolysespannung auf 1.7 V die maximale, relative Radikalmenge um weitere 10 % erhöht werden kann, was einhergeht mit einer langsameren Abbaureaktion. Die Steigung der Radikalmenge zu Beginn der Elektrolyse ist identisch mit der 2.0 V Elektrolyse, so dass die verminderte Spannung keinerlei Nachteile mit sich bringt.

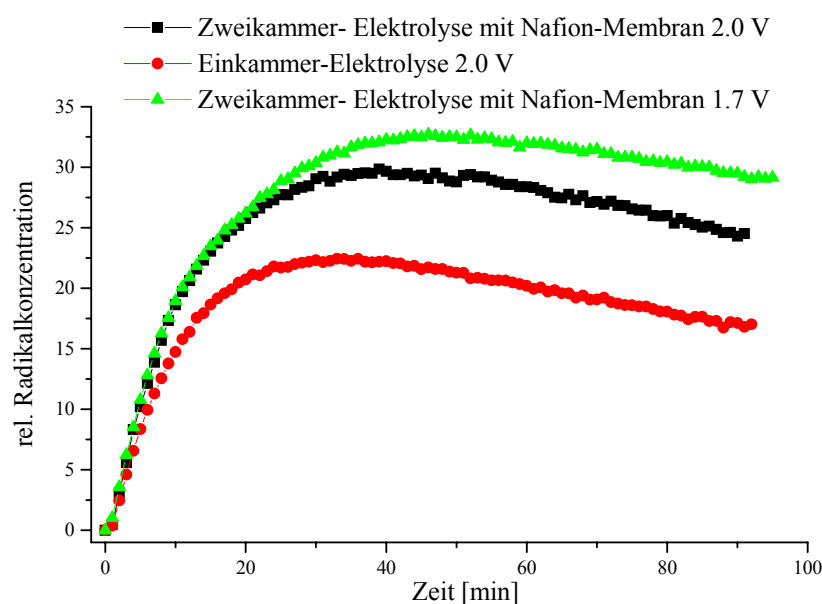


Abb. 18 Elektrolyse von 500 ml 2mM Violursäurelösung in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5, bei Verwendung von durch Nafion-Membranen abgetrennten Elektrolyseräumen, sowie ohne Separation (Platinanode, Edelstahlkathode). Nach Absenkung der Elektrolysespannung auf 1.7 V erfolgt eine Erhöhung der Radikalmenge bei gleicher Radikalanstiegsgeschwindigkeit.

Aus den Erkenntnissen der Ergebnisse wurde eine neue Elektrolysezelle mit getrennten Elektrodenräumen für ein Reaktionsvolumen von 20 L entworfen und konstruiert (Abb. 19).

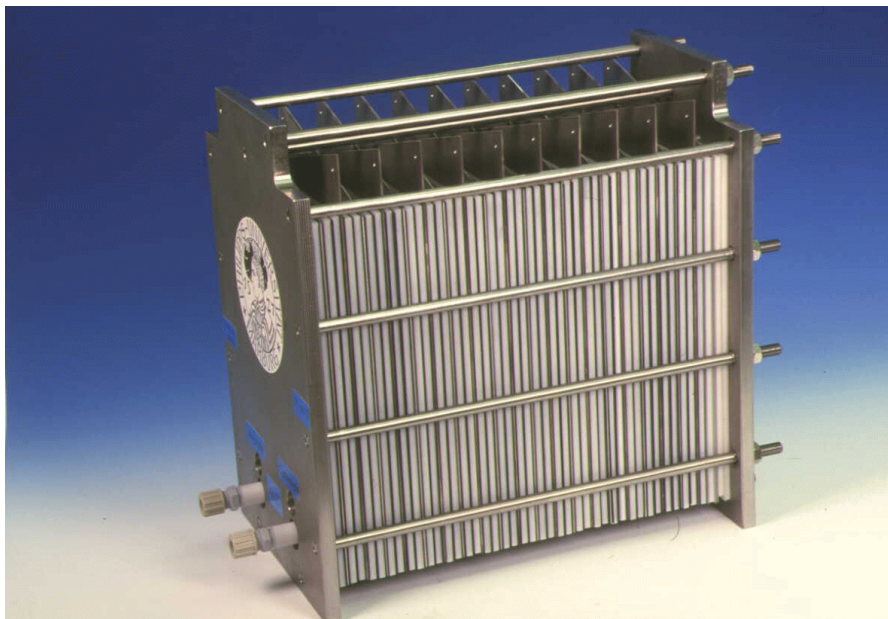


Abb. 19 Elektrolysezelle für die Violursäureaktivierung

Die Zelle besteht aus 10 Edelstahlkathodenplatten, sowie 10 Titananodenplatten, welche beidseitig verwendet werden. Die einzelnen Platten entsprechen den am Anfang des Kapitels beschriebenen Spezifikationen. Die Gesamtanodenfläche beträgt 1.2 m^2 , wobei die Oberflächenvergrößerung aufgrund der Porosität des Platinüberzugs nicht berücksichtigt wurde. Die Abtrennung der Elektrodenräume wurde durch Nafion[®]-Membranen des Typs NE424 vorgenommen, welche als Nachfolger des Typs NE450 gelten und dieselben Eigenschaften aufweisen. Die in der Zelle verwendeten Dichtmaterialien sind allesamt aus Viton. Die Kunststoffrahmen, welche die Steuerung der Kathoden- und Anodenlösung vornehmen wurden aus

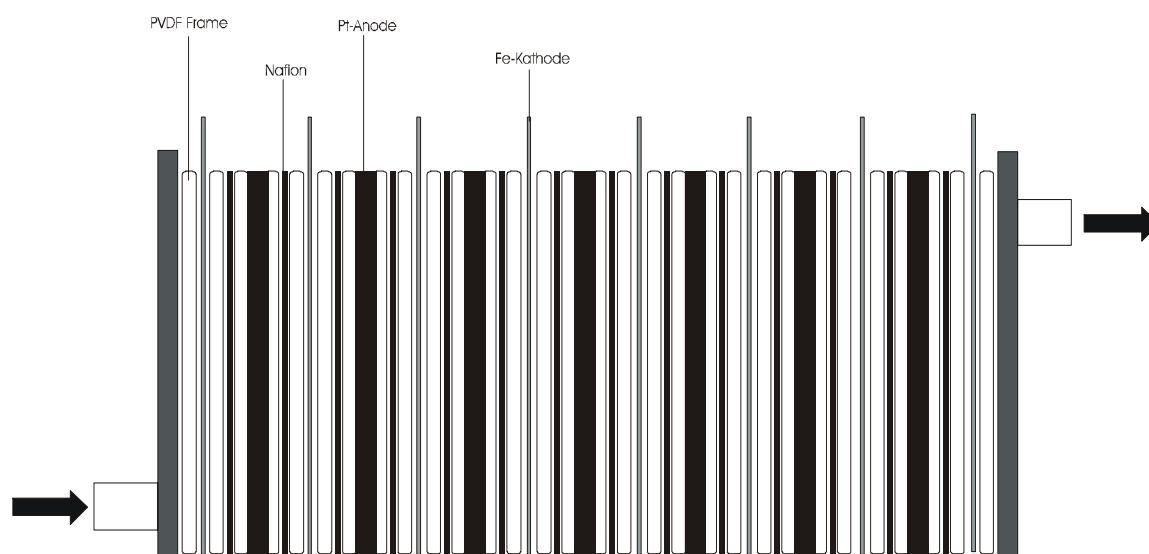


Abb. 20 Schematische Darstellung der Elektrolysezelle aus Abb. 19.

Polyoxymethylen (POM) gefertigt. Eine schematische Darstellung der Zelle ist in Abb. 20 gegeben. Die Zelle ist derartig aufgebaut, dass die Flüssigkeitsströme von unten nach oben durch die Zelle steigen, so dass eine maximale Füllung immer gewährleistet ist. Aufgrund der Ausrichtung der POM-Rahmen, welche nur gegenüberliegende Flüssigkeitseinlässe in den Elektrodenbereich besitzen wird der selektive Einlass der Kathodenlösung in den Kathodenraum, sowie der Anodenlösung in den Anodenraum gewährleistet (Abb. 21). Die Verschraubung der Elektroden erfolgt über 9 Gewindestangen, so dass eine Druckstabilität von mindestens 2 bar gewährleistet ist.

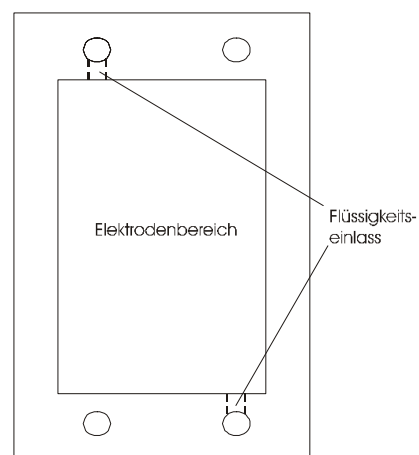


Abb. 21 POM-Rahmen zur Steuerung der Flüssigkeitsströme.

Die Elektrolysezelle ist in der Lage 20 L 2 mM Violursäurelösung bei einer Spannung von 1.7 V und einer Pumpgeschwindigkeit von 1 L pro Minute innerhalb von ca. 55 Minuten Elektrolysezeit zu einer maximalen Radikalkonzentration von mehr als 40 % zu oxidieren (Abb. 22). Das Hauptabbauprodukt im Anodenkompartiment ist wie erwartet Nitrobarbitursäure. Der Alloxananteil bleibt fast konstant und steigt nach 4 h Elektrolyse von 0.1 mM/L auf 0.2 mM/L an. Das Violursäureradikal kann nicht mittels HPLC-detektiert werden, sondern regeneriert während der Messung zu Violursäure. Die nahezu konstante Linie der Summe der erwarteten Violursäureabbauprodukte zeigt, dass bei der gewählten Prozeßführung eine quantitative Ermittlung dieser Stoffe gewährleistet ist. Geringe Verluste können durch die Diffusion in den

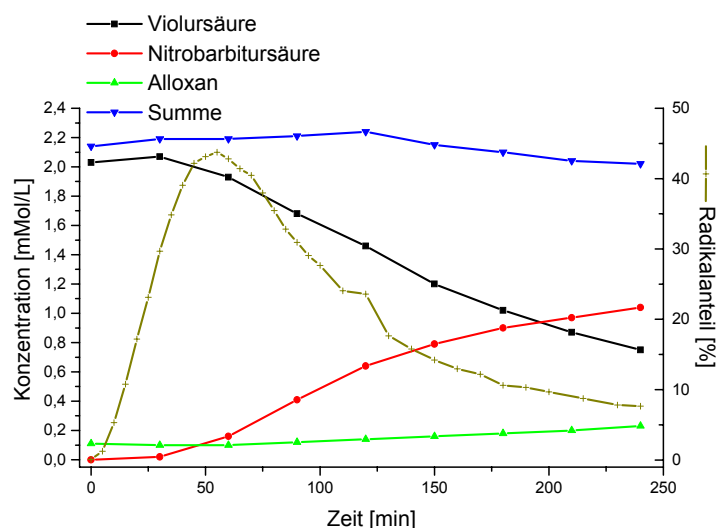


Abb. 22 Analyse einer Elektrolyse von 20 L 2mM Violursäure in Leitungswasser mit 70 g Natriumsulfat und 1 ml konz. Schwefelsäure mit der vorgestellten Elektrolysezelle. Spannung 1.7 V. Der Radikalanteil wurde RDE-Voltammetrisch bestimmt, die restlichen Verbindungen mittels HPLC.

Kathodenraum passieren. Messungen haben allerdings ergeben, dass nach mehreren Elektrolysen nur sehr geringe Konzentrationen von Alloxan im Kathodenraum gefunden wurden.

3.3.2 Durchführung der Bleichsequenzen

Zur Darstellung des Prozesses der elektrochemischen Delignifizierung von Pulpe wurde eine Demonstrationsanlage für Messeauftritte gebaut, die anhand von tatsächlich während des Messetags durchgeführten Delignifizierungen das Verfahren vorstellt. Die Anlage muß dem Zuschauer alle wichtigen Prozessschritte anhand eines klar gegliederten Aufbaus und gut ersichtlicher Komponenten vor Augen führen. Zu diesem Zweck wurde die Anlage in 3 Kompartimente unterteilt, wie auf dem Photo in Abb. 23 und dem Schema in Abb. 24 zu erkennen ist. Im linken Teil der Anlage befindet sich die Chemikalienzufuhr, sowie der Monitor der Anlagensteuerung. Der mittlere Teil ist dem eigentlichen Reaktor mit der Pulpe, der elektrochemischen Messzelle, und dem Sammelgefäß der Anolytlösung, welche die aktive Substanz enthält, vorbehalten. Der rechte Teil der Anlage wird durch die Elektrolysezelle dominiert, welche die Aktivierung der Mediatormoleküle übernimmt, die letztendlich die Delignifizierung verursachen. Die Funktionsweise und der Aufbau der Elektrolysezelle, welche das wichtigste



Abb. 23 Abbildung der Pilotanlage zur elektrochemischen Delignifizierung. Gut zu erkennen ist die Unterteilung in drei Teilbereiche. Auf der linken Seite befindet sich der Steuermonitor und die Chemikaliendosierung, in der Mitte der Pulpe-Reaktor und das Anolyt-Sammelgefäß mit der Mediatorlösung, im rechten Teil die Elektrolysezelle zur Aktivierung der Bleichchemikalie.

Anlagenteil darstellt wurde ausführlich im vorherigen Abschnitt besprochen, so dass hier auf eine nähere Betrachtung verzichtet wird. In der schematischen Darstellung der Volumenströme der Anlage in Abb. 24 wird die Funktionsweise klar.

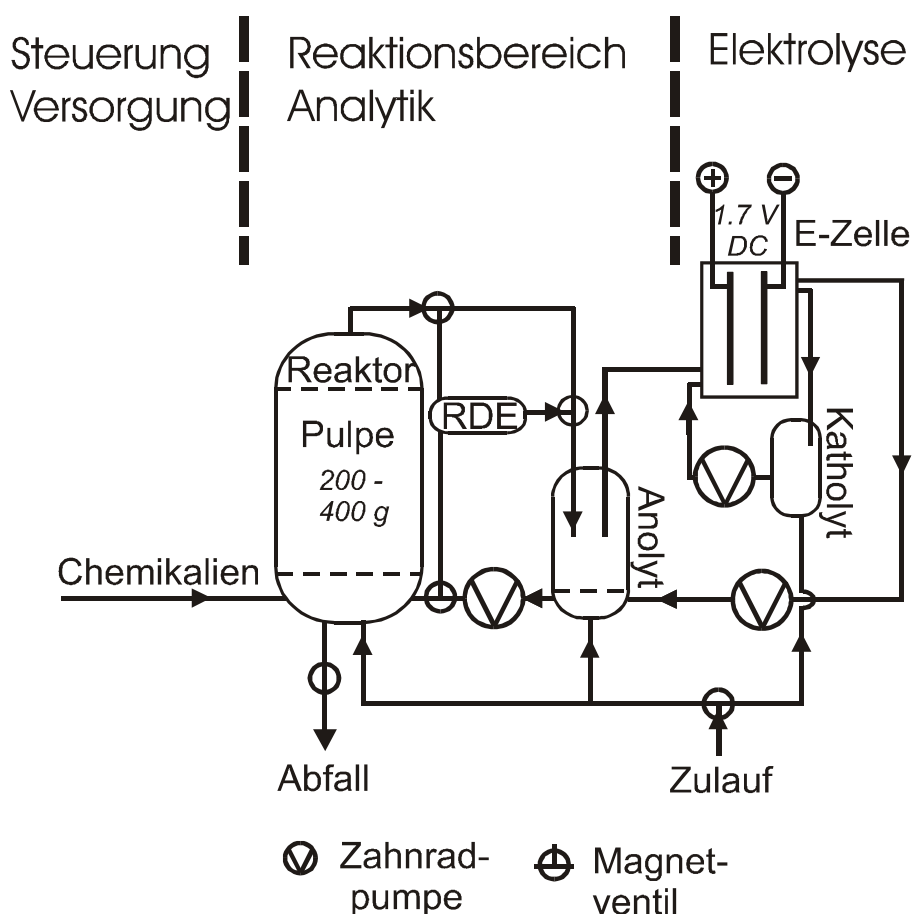


Abb. 24 Dargestellt ist der schematische Aufbau der Pilotanlage zur elektrochemischen Delignifizierung. Es sind wiederum die drei Teilbereiche der Anlage zu erkennen, sowie die Strömungsrichtungen der Lösungen. Die mediatorhaltige Anolytlösung wird im E-Zellen-Kreislauf permanent aktiviert und in den Pulpekreislauf eingebracht, wo sie nach der Reaktion mit dem Zellstoff in der E-Zelle reaktiviert wird. Die Geschwindigkeiten beider Kreisläufe sind unabhängig, "online" regelbar.

Das Befüllen des 75 cm hohen Reaktors mit Pulpe erfolgt manuell durch den abnehmbaren Deckel. Die Anlage arbeitet mit einem Leitungswasseranschluss, welches mittels elektrisch ansteuerbarer Magnetventile separat in den Pulpe-Reaktor, in das Anolyt-Sammelgefäß, sowie in das Katholyt-Sammelgefäß eingelassen werden kann. Nach Befüllen der Reaktoren besteht die Anlage aus drei separat ansteuerbaren Flüssigkeitskreisläufen. Der Katholytkreislauf befindet sich unsichtbar für den Betrachter in der Anlage, da dort nur mit einem Volumenstrom von ca. 100 ml/min verdünnte Schwefelsäure durch die Kathodenräume der Elektrolysezelle gepumpt wird. Der Katholytkreislauf ist mit einem Überlauf versehen, der verhindern soll, dass durch den höheren Druck im Anodenkreislauf durch die Nafion[®]-Membran diffundierte Flüssigkeit den Katholytkreislauf zum Überlaufen bringt. Der Anodenkreislauf ist verbunden mit dem

Pulpekreislauf und enthält dementsprechend die gleiche Lösung. Diese besteht aus ca. 20 L Leitungswasser mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 70 g Natriumsulfat, welches aber nur dazu dient, die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen. Hinzu kommt noch der Mediator Violursäure Monohydrat, in Mengen zwischen 0.8 und 7 g. Die Chemikaliendosierung wird wie schon erwähnt von der linken Anlagenseite aus durchgeführt, wo diese direkt in den Boden des Pulpereaktors eingebracht werden. Das Pumpen besorgt eine Peristaltikpumpe, welche über ein direkt ansteuerbares Mehrwegemagnetventil zwischen den einzelnen Chemikalien wählen kann.

Durch gesinterte Polyethylen-Filterplatten im Pulpereaktor-Boden, sowie -Kopf wird der Zellstoff im Reaktor fixiert. Im Boden befindet sich eine 10 mm starke Platte mit einer mittleren Porengröße von 100 μm , im Kopf ist ein Doppelfiltersystem eingebracht; mit einem 3 mm starken Vorfilter mit einer mittleren Porengröße von 300 μm , welcher durch eine durchbohrte Sintermetallplatte stabilisiert wird, sowie einen 10 mm starken Feinfilter mit einer mittleren Porengröße von 10 μm der das Einbringen von feinen Fasern in die Zahnradpumpen, sowie in das Elektrolysesystem verhindert. Das Durchmischen der Lösung geschieht durch den permanenten Fluss, sowie durch eine Rührwelle mit 5 Propellerrührern, die bis auf den untersten entgegengesetzt der Durchströmrichtung wirken und mit variablen, "online" steuerbaren Rührgeschwindigkeiten arbeiten können. Durch Verwendung von verschiedenen Pumpensystemen für den Anolyt-Kreislauf und den Pulpe-Reaktor-Kreislauf sind unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten realisierbar, so dass die Elektrolysezelle immer mit optimaler Flussrate gefahren werden kann. Für eine Temperierung der Reaktionslösung sind der Pulpe-Reaktor, sowie der Anolyt-Reaktor mit einem temperierbaren Thermomantel versehen. Für einen sicheren Betrieb auf der Messe sind alle Bereiche mit Überdruck-Ventilen ausgestattet, sowie mit Rückschlagventilen, welche ein Überlaufen auch bei komplettem Stromausfall verhindern.

Die Steuerung der ganzen Anlage erfolgt mit einem PC über eine interaktive Benutzeroberfläche. Während des Prozesses werden permanent Messparameter wie Temperatur, pH-Wert und Zellenspannung registriert. Mittels der integrierten, rotierenden Scheibenelektrode kann die Elektrolyselösung während des Prozesses ständig auf Radikalgehalt und Restmediatormenge überprüft werden. Diese Analyse ist durch eine Magnetventilsteuerung getrennt für die am Boden einströmende Lösung, sowie für die am Kopf ausströmende Lösung durchführbar. Die Messungen werden automatisch durchgeführt und bildlich am Kontrollmonitor angezeigt. Die Ergebnisse werden nach entsprechender Kalibrierung automatisch in absolute Werte umgerechnet und graphisch dargestellt.

Nach Beendigung des elektrochemischen Schritts können die verwendeten Lösungen aus den Reaktoren gepumpt werden, so dass ein alkalischer Extraktionsschritt angeschlossen werden kann, ohne manuellen Eingriff an der Anlage.

3.3.3 Funktionsweise der Anlage

Dem realisierten Aufbau liegen folgende, fundamentalen Überlegungen zu Grunde. Die in der Elektrolysezelle dargestellten Violursäure-Iminoxidradikale sind für die delignifizierende Wirkung verantwortlich. Die Radikale weisen eine ausreichend lange Lebensdauer bei den verwendeten Temperaturen und Lösungsmitteln auf, so dass sie nach der Darstellung nicht in unmittelbaren Kontakt mit dem Zellstoff treten müssen, sondern ihre oxidative Kraft bis zum Erreichen des Pulpe-Reaktors beibehalten. Nach dem Kontakt mit der Pulpe regeneriert sich ein Großteil der Moleküle zur Violursäure zurück. Diese Violursäureregenerierung findet statt, solange ausreichend reaktive Stellen in der Pulpe verfügbar sind. Danach kann der Mediator in der Elektrolysezelle reaktiviert werden. Durch Einstromen am Boden des Pulpe-Reaktors und Ausströmen am Kopf wird ein maximaler Weg durch die Pulpe zurückgelegt. Ein Nachweis von Radikalen mit der RDE-Elektrode im Rücklauf würde das Ende des elektrochemischen Bleichschritts anzeigen, da keine ausreichend reaktiven Stellen in der Pulpe mehr zur Verfügung stehen. Analog kann durch Bestimmung des Radikalanteils der einströmenden Lösung die Wirkweise der Elektrolysezelle überprüft und diese bei Bedarf ausgeschaltet werden, wenn bei zu hohem prozentualen Radikalanteil Nebenreaktionen verstärkt einsetzen. Schematisch lassen sich die in der Anlage ablaufenden Reaktion in der Reaktionsübersicht in Abb. 25 darstellen. Der Violursäure - Radikal - Violursäure Zyklus findet zwischen der E-Zelle und der Pulpe statt, wobei die Anode als Oxidationsmittel, die Pulpe als Reduktionsmittel wirkt. Die Bildung von Nitrobarbitursäure findet als Überoxidation in der E-Zelle bei erhöhter Spannung statt.

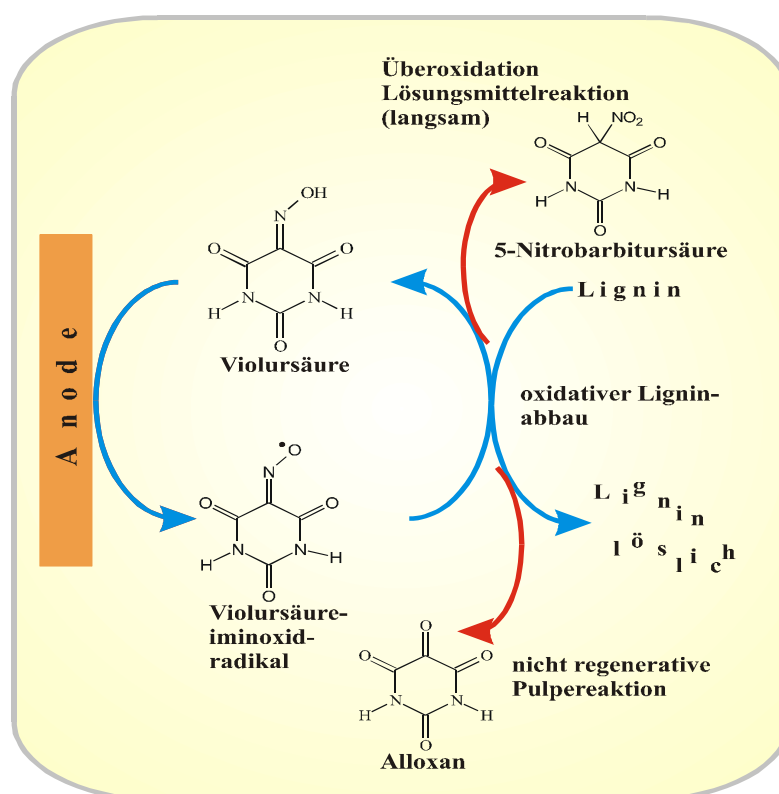


Abb. 25 Darstellung der Hauptreaktionswege während der elektrochemischen Delignifizierung.

Es gibt allerdings auch einen zweiten Reaktionsweg zur Nitrobarbitursäurebildung, da der Nitrobarbitursäureanteil einer Radikallösung ohne Einwirkung ansteigt. Da diese Reaktion auch in sauerstofffreien Lösungen stattfindet, wird von einem radikalischen Angriff der Violursäureradikale auf Wassermoleküle ausgegangen. Wie allerdings die Radikallebensdauer zeigt ist diese Reaktion im Vergleich mit der Pulpereaktion langsam, bewirkt aber bei Langzeitreaktionen einen signifikanten Violursäureabbau, wie im nächsten Abschnitt der Diskussion der Zellstoff-Delignifizierungsergebnisse zu sehen sein wird. Weiterhin ist ein nicht regenerativer Reaktionsweg aufgezeigt, der zu dem Violursäureabbauprodukt Alloxan führt. Während der Bleichreaktion durchgeführte HPLC-Messungen haben gezeigt, dass ein leichter Anstieg von Alloxan zu verzeichnen ist, der wahrscheinlich durch Hydrolysereaktionen induziert wird. Eine genauere Betrachtung erfolgt im nächsten Kapitel im Rahmen der durchgeführten Delignifizierungsreaktionen.

3.2 DELIGNIFIZIERUNGSERGEBNISSE VON SOFTWOOD PULPE MIT DER DEMONSTRATIONSANLAGE ZUR ELEKTROCHEMISCHEN BLEICHE

Bei der Delignifizierung von Zellstoff spielen Reaktionsparameter wie Temperatur, pH-Wert, Feststoffgehalt und Mediatoreinsatz eine entscheidende Rolle. Um interpretierbare Ergebnisse zu erhalten wurden nur bestimmte Parameter geändert, um möglichst auf die Fragestellung zugeschnittene Lösungen zu erhalten. Die Parameter, welche innerhalb der Messreihen variiert wurden waren:

1. Pulpemenge (Feststoffgehalt) bei konstanter Mediatorkonzentration
2. Konzentration des Mediators bei konstanter Pulpemenge
3. Reaktionszeit des elektrochemischen Schritts

Die restlichen Parameter wurden konstant gehalten und werden im Abschnitt Reaktionsdurchführung beschrieben.

3.2.1 Allgemeine Versuchsparameter

Für alle Reaktionen wurde Leitungswasser als Lösungsmittel verwendet, welches auf 45-50 °C erwärmt und die Temperatur während der Reaktion konstant gehalten wurde. Dem Lösungsmittel wurden neben dem Mediator noch 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und 70 g Natriumsulfat (entsprechend einer 25 mM Lösung) zugefügt. Vor Beginn der Bleiche wurde die Pulpe 45 min gerührt und umgewälzt, um eine homogene Chemikalienverteilung zu gewährleisten. Der pH-Wert während den Reaktionen betrug $\text{pH } 3 \pm 0.3$. Als Katholytlösung fand 0.5 M Schwefelsäure Verwendung. Diese wurde mit einer Peristaltikpumpe mit einem Volumen von

30 ml/min umgewälzt. Bei der in allen Versuchen verwendeten Pulpe handelt es sich um eine skandinavische Softwood-Pulpe (aus Nadelholz), die durch eine Sulfatkochung (Kraft-Pulpe) vorgebleicht wurde. Die sogenannte Null-Kappa-Zahl der Pulpe, welche ein Maß für Anzahl der durch saure Permanganatlösung oxidierbaren Stellen vor der elektrochemischen Bleiche darstellt, betrug 20.5.

Während der Reaktion wurden Messungen mit der rotierenden-Scheibenelektrode vorgenommen. Die Elektrode war im Reaktorauslauf positioniert. Die RDE-Messintervalle betrugen zu Beginn 5 min und wurden nach 100 min auf 10 Minuten vergrößert. Daneben wurden im 20 minütigen Abstand HPLC-Messungen vorgenommen. Ziel der RDE-Messungen war es den Zeitpunkt in Abhängigkeit von der Mediatormenge bzw. der Pulpemenge zu ermitteln, an welchem die Reaktivität der Radikale mit der Pulpe soweit abgesunken ist, dass nicht reagierte Radikalanteile zurück in die Elektrolysezelle gelangen. Nach diesem Zeitpunkt kann davon ausgegangen werden, dass man sich in der Nähe des Maximums der durch Violursäureradikale in einem Reaktionsschritt erreichbaren Delignifizierung befindet. Die HPLC-Messungen dienten dazu, den Mediatorabbau und das Ansteigen der Konzentration von Nebenprodukten zu verfolgen. Durch Summation aller bekannten Nebenprodukte kann auch eine Aussage über den Verbleib von Mediatorprodukten an der Pulpefaser gemacht werden.

3.2.2 Variation des Feststoffgehalts (Pulpemenge)

In dieser Versuchsreihe wurde konstant mit einer 2 mM Mediatorlösung (7 g Violursäure-Monohydrat) gearbeitet. Die Pulpemenge wurde von 100 bis 400 g feuchter Pulpe variiert, was einem Feststoffgehalt von 1 bis 4 % entspricht. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen 4 h. In Abb. 26 ist graphisch die erreichte Delignifizierung in Abhängigkeit von der eingesetzten Pulpemenge sowohl als Kappa-Zahl-Erniedrigung, als auch als prozentuale Delignifizierung dargestellt.

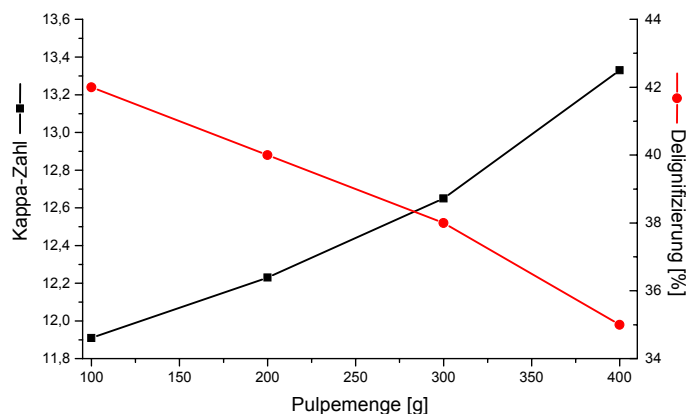


Abb. 26 Delignifizierung bzw. Kappa-Zahl-Erniedrigung bei der Zellstoffbleiche in der Anlage in Abhängigkeit von der Pulpemenge.

Zu erkennen ist der erwartete Anstieg der Delignifizierung bei Verringerung der Pulpemenge. Die Ergebnisse liegen allerdings sehr nahe zusammen, da eine Schwankung bei der Kappa-Zahl Bestimmung von $\pm 3\text{--}5\%$ zu berücksichtigen ist, was eine Folge der Inhomogenität des verwendeten Biomaterials ist. Die eingesetzten Mediatormengen wurden bewusst sehr hoch gewählt, da das Interesse auf einer maximal zu erreichenden Delignifizierung, in Abhängigkeit von der Zeit, mit dem verwendeten Mediator lag. Wie oben schon erwähnt wird angenommen, dass man diesem Wert sehr nahe ist, wenn Radikal im Auslauf des Reaktors detektiert werden kann. In Abb. 27 sind die RDE-Voltammogramm-Messungen während der Delignifizierung dargestellt. Nur bei dem Einsatz von 100 und 200 g Pulpe im Reaktor ist ein signifikanter Radikalanteil im Auslauf des Reaktors messbar. Bei Verwendung von 300 g Pulpe zeichnet sich gegen Ende der Reaktion ein leichter Anstieg des Radikalanteils ab. Die Bleichsequenz mit 400 g Pulpe wurde nicht mehr dargestellt, da sich keine Radikale im Reaktorauslauf detektieren ließen. In der 100 g Messung zeichnet sich nach ca. 25 min Reaktionszeit ein Anstieg des Radikalanteils der Lösung ab, welcher in der Zeit von 85 bis 120 min ein Maximum von knapp 20 % erreicht. Danach beginnt der Radikalanteil in der Lösung wieder abzusinken und liegt nach 4 h bei ca. 15 %. Das Durchlaufen eines Maximums entspricht dem Verlauf des Radikalanteils ohne Anwesenheit von Pulpe (Abb. 22), wobei aber das Signal im Pulpefall stark verbreitert ist. Bei dem Einsatz von 200 g Pulpe fängt der Anstieg des Radikalanteils bei ca. 50 min an, was einer Verdopplung der Zeit im Vergleich zu 100 g Pulpe bedeutet. Der Maximalwert des Radikalanteils erreicht mit 10 % nur die Hälfte des Maximums der vorherigen Sequenz.

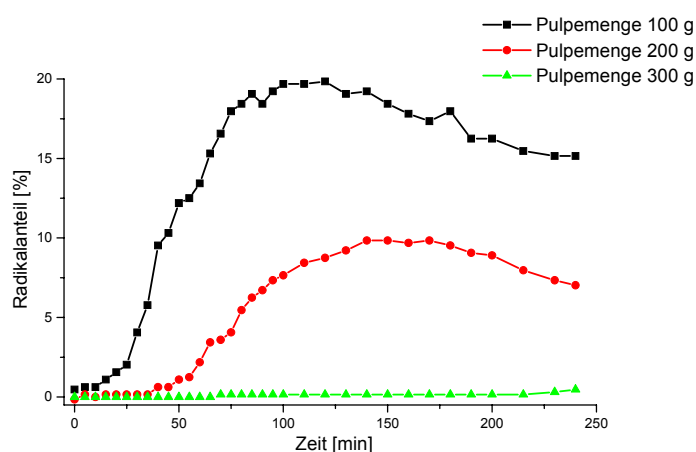


Abb. 27 Anstieg des Radikalanteils der Mediatorlösung während der Bleichsequenz in Abhängigkeit von der Pulpemenge. Die Mediatorkonzentration wurde mit einer 2 mM Violursäurelösung konstant gehalten.

Nach 4 h Reaktion verbleiben noch 7 % Radikalanteil in der Mediatorlösung. Bei Verwendung von 300 g Pulpe sind während der Reaktionszeit keine Radikale mehr detektierbar. Nach ca. 200 min Reaktionszeit zeichnet sich ein leichter Anstieg des Radikalanteils ab. Bei der Verwendung von 400 g Pulpe werden während der gesamten Reaktion keine Radikale im Auslauf des Pulpereaktors detektiert. Bei Betrachtung des Radikalanteils wird auch klar, warum die er-

reichten Kappa-Zahl Erniedrigungen bei allen Messungen sehr ähnlich sind, da bei den ersten drei Umsetzungen gegen Ende nur noch sehr unreaktive Stellen an der Pulpe verfügbar sind. Auch bei der 400 g Umsetzung zeigt die erreichte Delignifizierung an, dass man dem Bereich des Radikalüberschusses bereits sehr nahe war. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die Pulpe bei der 100 g Messung 210 Minuten in einer Lösung mit Radikalüberschuß befunden hat, die erreichte Delignifizierung jedoch nur 5 % besser ist im Gegensatz zu den Versuchen wo der Überschuß gerade erreicht wurde, ist es bei einer ökonomischen Betrachtung legitim zu sagen, dass der elektrochemische Schritt abgebrochen werden sollte, sobald die Violursäureiminoxidradikale im Pulpereaktor nicht mehr vollständig abreagieren.

Während der Delignifizierungsreaktion wurden in einem 20 Minuten Intervall HPLC-Proben aus dem Reaktorauslauf entnommen, welche Auskunft über die Konzentrationen des Mediators, sowie die Mediatorabbauprodukte geben. In Abb. 28 sind die Ergebnisse der Messungen graphisch dargestellt. Die Kurven wurden farbig, sowie durch unterschiedliche Symbole markiert, um den Unterschied der einzelnen Datenreihen hervorzuheben. Die Unterteilung nach

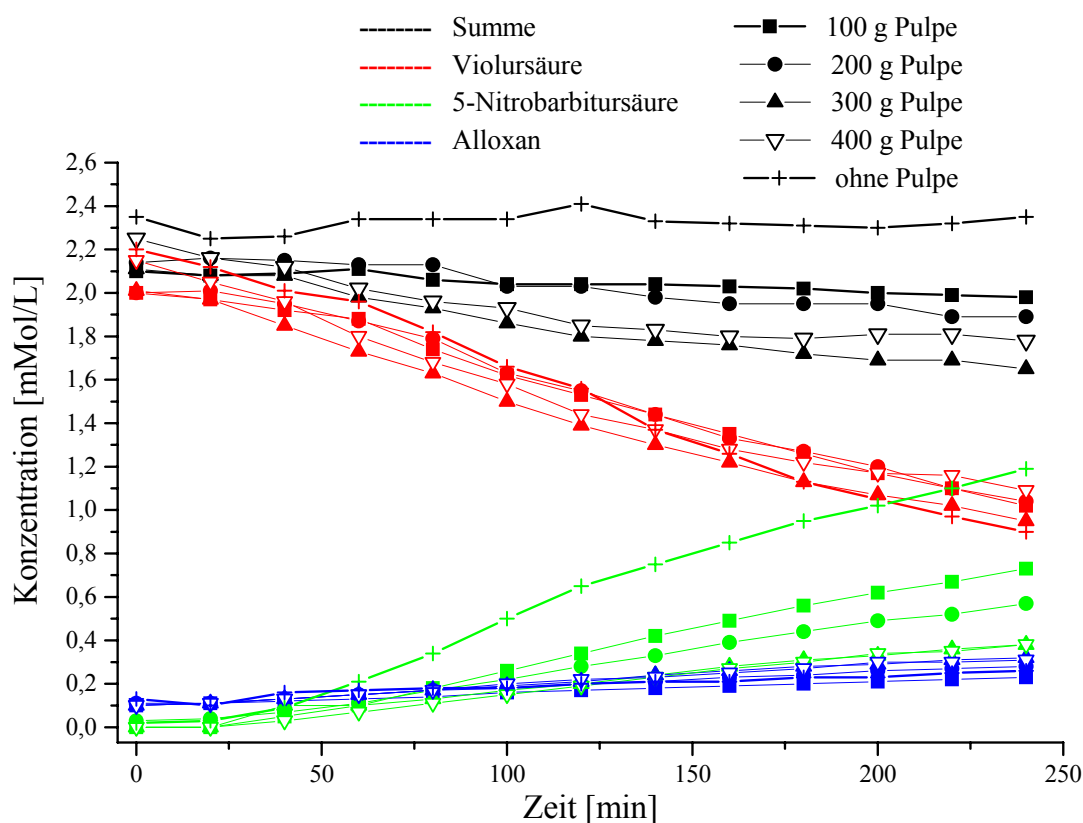


Abb. 28 Darstellung der Konzentrationsprofile von Violursäure und den Abbauprodukten bei Delignifizierungsreaktionen mit 100 bis 400 g Pulpe, sowie einer Elektrolyse ohne Pulpe. Die Substanzen sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet, während die Variation des Pulpegehalts durch unterschiedliche Symbole dargestellt wird.

detektierten Substanzen wurde mit Farben vorgenommen. So stehen z.B. alle roten Messpunkte für Violursäurekonzentrationen, die grünen Messpunkte für die Konzentration von 5-Nitrobarbitursäure. Die Differenzierung der Messungen mit unterschiedlichen Pulpemengen geschieht durch Verwendung von verschiedenen Symbolen. So steht z.B. das Symbol Quadrat für die Messung mit 100 g Pulpe im Reaktor, das Kreuz dagegen für eine Messreihe ohne Pulpe.

Der Vergleich der Kurven zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf für alle an der Reaktion beteiligten Substanzen unabhängig von der Pulpemenge. Ein größerer Unterschied zeigt sich bei den Nitrobarbitursäure Kurven zwischen der Anwesenheit von Pulpe und der Elektrolyse ohne Zellstoff. Ohne Zellstoff ist ein deutlich stärkerer Anstieg der Konzentration zu sehen. Beim Vergleich der Nitrobarbitursäureentstehung in Anwesenheit verschiedener Pulpemengen ist diese bei größeren Feststoffkonzentrationen geringer. Zwischen den Reaktionen mit 300 g und 400 g Pulpe ist kein Unterschied mehr zu erkennen. Die Entstehung von Alloxan ist bei allen Delignifizierungssequenzen sehr ähnlich. Die geringen Unterschiede liegen im Bereich von Messschwankungen. Der Vergleich der Abnahme der Violursäurekonzentration zeigt ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen durchgeführten Bleichungen. Dies ist auf den ersten Blick sehr verwunderlich, da angenommen wurde, dass sich das Violursäureradikal nach der Oxidation der Pulpe zur Violursäure reduziert. Diese Annahme konnte auch bestätigt werden, wie Abb. 29 entnommen werden kann. Es wurde zu einer 0.7 mM elektrolysierten Violursäurelösung 1.3 g feuchte Pulpe zugegeben und die Radikalabnahme RDE-Voltammetrisch untersucht. In der Elektrolyselösung war Violursäureradikal mit einer

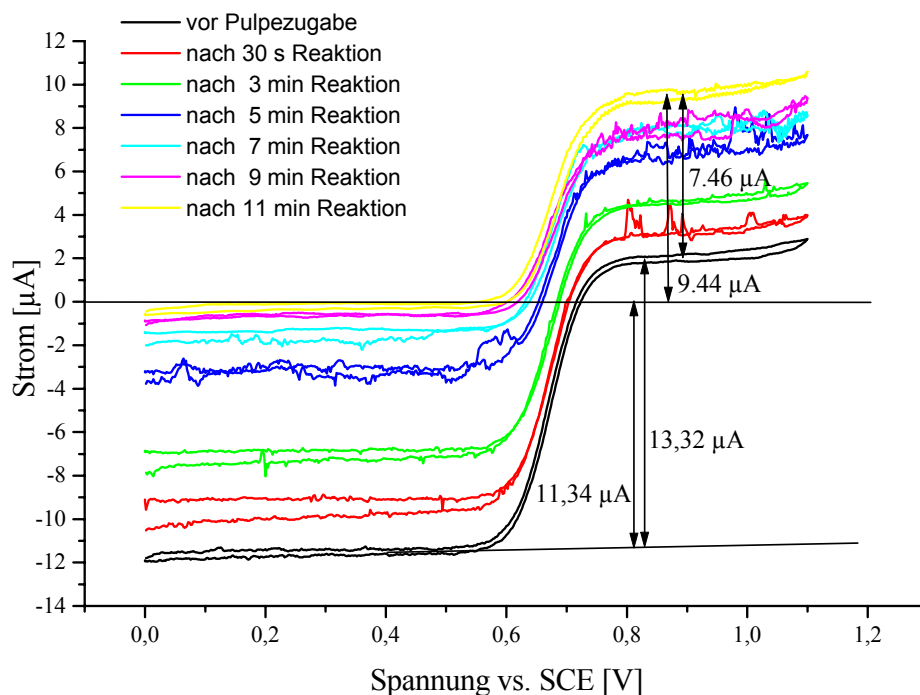


Abb. 29 RDE-Voltammeterische Bestimmung der Regenerationsrate von Violursäureradikalen nach der Reaktion mit Pulpe zu Violursäure. Das Rauschen des Signals wird durch den festen Zellstoff in der Lösung verursacht.

0.35 mM Konzentration, Violursäure 0.06 mM und Nitrobarbitursäure 0.29 mM enthalten. Neben der Abnahme der Violursäureradikal-Konzentration konnte auch die Zunahme der Violursäurekonzentration gemessen werden. Die Reaktionsdauer bis zum fast völligen Verschwinden der Radikale betrug etwa 11 Minuten. Die Suspension wurde zwischen den Messungen durch Einleiten von Stickstoff durchmischt.

Anhand der Verhältnisse von oxidativen Strömen zu den reduktiven Strömen kann die Violursäurekonzentrationszunahme und die Radikalabnahme berechnet werden. Das Ergebnis ist, dass sich innerhalb von 11 Minuten Reaktionszeit 66 % der Radikale zur Violursäure regenerieren. Dies bedeutet allerdings auch, dass sich 34 % der Radikale der elektrochemischen Bestimmung entziehen, etwa durch die Ausbildung von in dem gewählten Potentialfenster elektrochemisch inerten Substanzen, oder aber durch Verbleib an der Pulpefaser.

Wenn man dieses Ergebnis auf die Delignifizierungsreaktionen überträgt ist zu erwarten, dass aufgrund der Rückreaktion die Violursäurekonzentration unter Anwesenheit von Pulpe langsamer absinkt als dies ohne Pulpe der Fall sein sollte. Da aber der Anstieg der Nitrobarbitursäurekonzentration bei Abwesenheit von Pulpe oder geringeren Pulpemengen in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Violursäuremenge, die sich nach der Radikalreaktion der Wiederfindung entzieht, ist der Violursäureabbau scheinbar gleich. Beim Vergleich der Wiederfindungsrate aller an der Reaktion beteiligter Stoffe in den HPLC-Messungen in Abhängigkeit von der Pulpemenge fällt auf, dass diese bis zu einer Pulpemenge von 300 g abnimmt und bei 400 g Pulpe etwa gleich bleibt (Abb. 30). Die Effekte, der Zunahme von Nitrobarbitursäure bei Abwesenheit von Pulpe oder bei fehlender Abreaktion der Radikale infolge Pulpemangel, sowie die Erniedrigung der Wiederfindungsrate bei Pulpeüberschuss sorgen für eine scheinbar gleiche Abnahme der Violursäurekonzentration. Die Menge an Mediatorverlust beträgt in Bezug auf die Einwaage ca. 25 %, bei Zugrundelegung des abgebauten Violursäureanteils beträgt der Anteil an nicht mehr wiedergefundenen Produkten ca. 45% und ist damit die Hauptnebenreaktion der elektrochemischen Delignifizierung von Zellstoff. Die sich anschließende Untersuchung der Radikalreaktion mit Ligninmodellsubstanzen soll versuchen den Verlust an Mediator anhand reaktionsmechanistischer Untersuchungen aufzuklären.

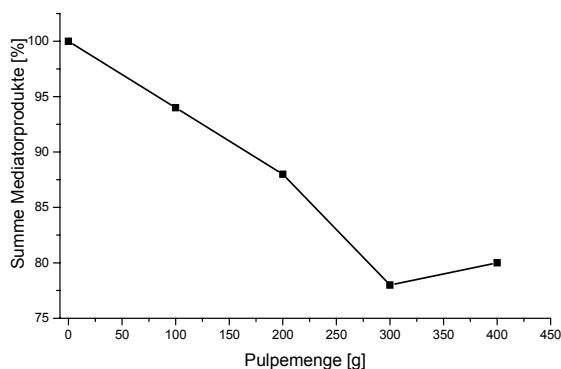


Abb. 30

Abnahme der Wiederfindungsrate der Violursäure Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Pulpemenge bezogen auf die Einwaage.

3.2.3 Variation der Mediatormenge

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Pulpemenge mit 200 g konstant gehalten und die Mediatormenge variiert. Es galt die minimale Mediatormenge für eine Delignifizierung von 30–40 % bei ansonsten gleichen Parametern wie in den zuvor durchgeführten Versuchsreihe zu ermitteln. Die Violursäuremenge wurde zwischen 0.8 g bis 7 g variiert, was einem Mediatoreinsatz von 4 bis 35 kg pro Tonne zu bleichendem Zellstoff entspricht. Die Konzentration der Lösung variierte dementsprechend von ca. 0.3 bis 2 mMol/L. Die Reaktionszeit betrug 4 h bei ca. 45 bis 50 °C. Die erreichte Delignifizierung wurde wiederum nach einer 65 minütigen, alkalischen Extraktion mit 40 mM Natronlauge bestimmt. In Abb. 31 sind die erreichten Delignifizierungen, repräsentiert durch die Kappa-Zahl Erniedrigung, als Absolutwerte sowie prozentual dargestellt. Die Bleichrate steigt mit zunehmender Violursäuremenge anfänglich fast linear an und erreicht bei ca. 16 kg Violursäure pro Tonne Pulpe, entsprechend einer Violursäurekonzentration von 1 mMol/L in der Anlage, einen Sättigungswert. Auch durch Verdopplung der Violursäuremenge kann unter Berücksichtigung der Messfehler keine Steigerung der Delignifizierung mehr erreicht werden. Bei einer Violursäurekonzentration von 1 mM/L konnte nach 4 h Reaktionszeit noch kein Radikal im Auslauf festgestellt werden. Der Radikalverlauf für die Bleichreaktion mit 35 kg Violursäure pro Tonne Pulpe kann Abb. 27 entnommen werden und entspricht der Kurve für 200 g Pulpe.

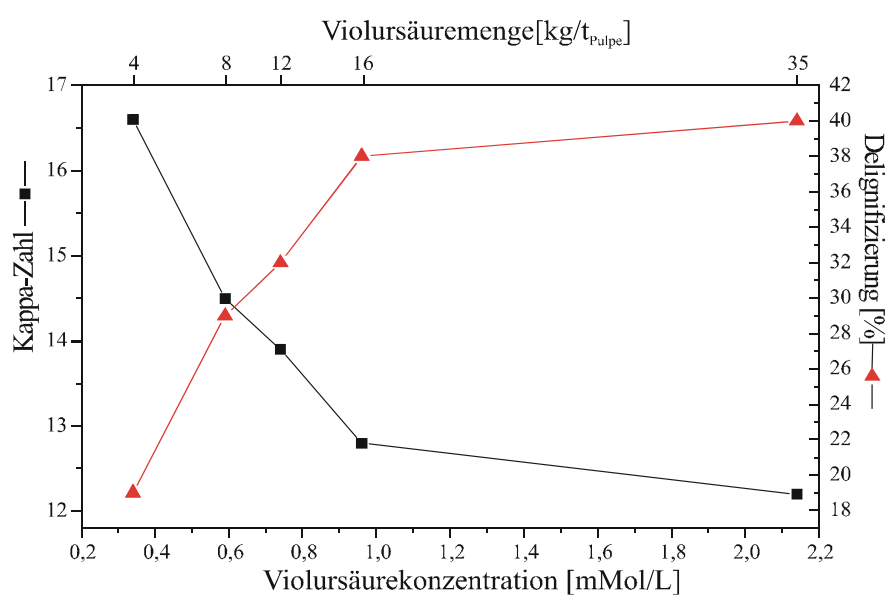


Abb. 31 Prozentuale Delignifizierungsergebnisse bzw. Kappa-Zahl Erniedrigung in Abhängigkeit von der Violursäurekonzentration bei 200 g feuchter Softwoodpulpe. Die Reaktionsdauer betrug 4 h bei 50 °C und einer Elektrolysespannung von 1.7 V.

Der Violursäureabbau, dessen Darstellung wegen der unterschiedlichen Anfangswerte nur in einer prozentualen Darstellung vergleichbar ist, verläuft bei allen Konzentrationen ungefähr gleich schnell, wie Abb. 32 entnommen werden kann. Dies entspricht den Erfahrungen, die bei

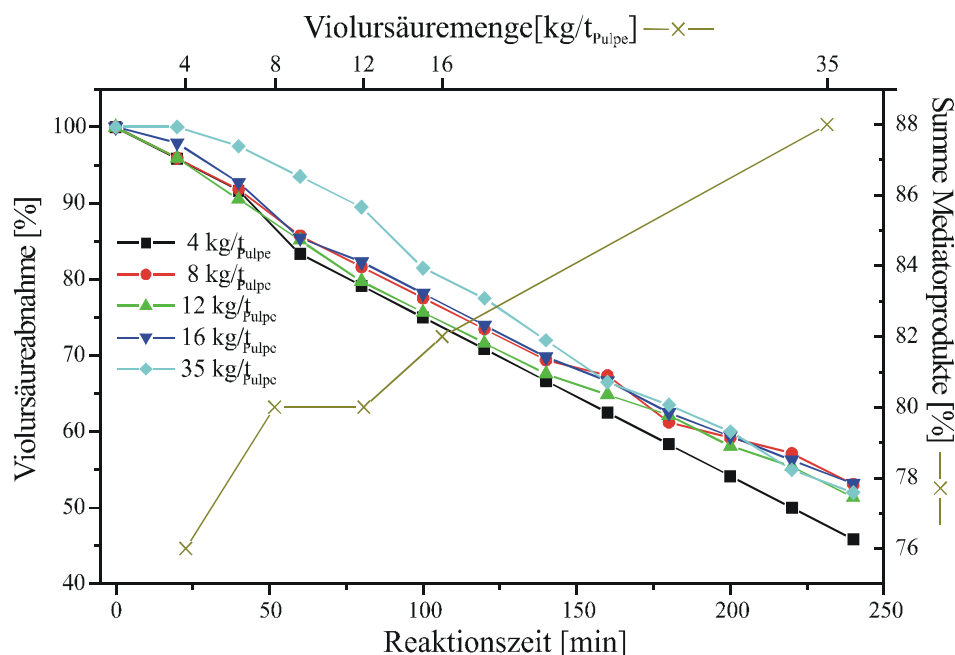


Abb. 32 Prozentualer Violsäureabbau während der Bleichung von 200 g Pulpe mit verschiedenen Violsäurekonzentrationen. Zusätzlich ist die prozentuale Wiederfindungsrate der bekannten Violsäureprodukte dargestellt.

den pulpeabhängigen Messungen gemacht wurden. Der Abbau verläuft trotz Regenerierung der Violsäure nach der Reaktion mit Pulpe scheinbar gleich schnell.

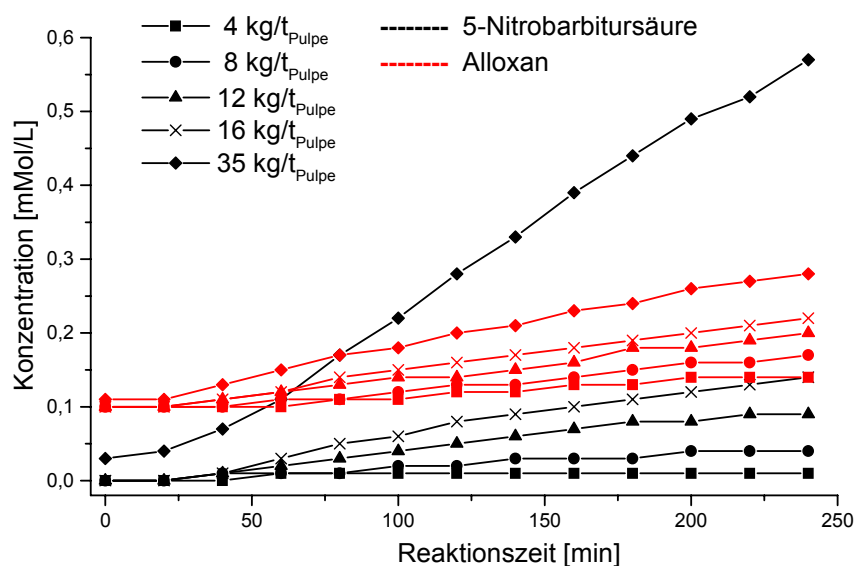


Abb. 33 Zunahme der 5-Nitrobarbitursäure- und Alloxan-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Violsäurekonzentrationen. Die Pulpemenge wurde bei den Bleichsequenzen mit 200 g konstant gehalten.

Zu sehen ist wieder die Tendenz, dass mit steigendem Violsäure-Pulpe-Verhältnis die Wiederfindungsrate steigt, aber ebenso auch die 5-Nitrobarbitursäureentstehung (vgl. Abb. 33).

Die Abbaureaktion zur Nitrobarbitursäure im Fall von einem großen Violursäure-Pulpe-Verhältnis, sowie das scheinbare Verlieren von Substanz im Fall eines kleinen Violursäure-Pulpe-Verhältnisses sorgen für die konstante Abnahme von Violursäure.

Betreffend der Entstehung von Alloxan gilt zu sagen, dass diese gleich mit der Entstehung von 5-Nitrobarbitursäure läuft. Diese Tendenz konnte bei der vorherigen Versuchsreihe, in welcher die Pulpemenge bei konstanter Violursäurekonzentration variiert wurde, nicht bestätigt werden. Es ist allerdings erwiesen, dass es einen Zusammenhang zwischen 5-Nitrobarbitursäure und Alloxan gibt, wie Abb. 16 entnommen werden kann, da Alloxan das Hauptabbauprodukt der Elektrolyse von 5-Nitrobarbitursäure bei 2.5 V Spannung darstellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei einer Konzentration von ungefähr 16 kg Violursäure pro Tonne Pulpe das beste Delignifizierungsergebnis mit nahezu 40 % Delignifizierung erreicht wird. Da bei der Versuchsführung nur ungefähr 50 % des Mediators irreversibel verloren gehen liegt der reale Verbrauch bei 8 kg Violursäure pro Tonne Pulpe. Durch eine weitere Erhöhung der Mediatorkonzentration konnte keine Verbesserung der Delignifizierung erreicht werden. Von den 50 % Violursäureabbau werden etwa 30-35 % als 5-Nitrobarbitursäure und Alloxan wiedergefunden. Die Entstehung beider Nebenprodukte ist anteilig etwa gleich groß, da die anfängliche Verunreinigung der Violursäure mit Alloxan zu berücksichtigen ist. Die fehlenden 15-20 % sind mit den verwendeten Analysemethoden nicht detektierbar, was entweder durch den Abbau in kleine, schlektionisierbare Moleküle ohne Chromophor, oder aber durch Anbindung an den Zellstoff erklärt werden kann (siehe Teil 2 der Arbeit). Da bei der Elektrolyse ohne Pulpe eine fast hundertprozentige Wiederfindungsrate gewährleistet war, ist die kovalente Anbindung des Mediators an die Pulpe sehr wahrscheinlich.

3.2.4 Variation der Reaktionszeit des Delignifizierungsschritts

Die bis zu diesem Zeitpunkt besprochenen Bleichsequenzen beschränkten sich alle auf eine Reaktionszeit von 4 h und einen einmaligen elektrochemischen Schritt. In einer weiteren Versuchsreihe soll nun getestet werden, welchen Einfluss kürzere oder längere elektrochemische Bleichschritte auf die erreichten Delignifizierungen haben. Zu diesem Zweck wurde die Violursäurekonzentration mit einer 1 mM Lösung und die Pulpemenge mit 200 g (16 kg_{Me-diator}/t_{Pulpe}) konstant gehalten. Die Reaktionstemperatur betrug in allen Versuchen ca. 50 °C. Zusätzlich zu der im vorherigen Abschnitt durchgeführten Delignifizierung mit 4 h Reaktionszeit wurde nun mit 2 h und 6 h ein kürzerer, sowie ein längerer elektrochemischer Schritt durchgeführt. Die Delignifizierung wurde wieder nach 65 min alkalischer Extraktion mit 40 mM Natronlauge bei 60 °C bestimmt. In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Da die graphische Abnahme von Violursäure und die Zunahme der Abbauprodukte, sowie die Wiederfindungsrate keine zusätzlichen Informationen bringen, wird auf eine Darstellung verzichtet.

Tab. 2 Zeitabhängige Delignifizierung von Pulpe mit Violursäure 16 kg/t_{Pulpe} (1 mMol/L)			
Reaktionszeit	2 Stunden	4 Stunden	6 Stunden
Kappa Zahl	17,03	12,77	13,36
Delignifizierung [%]	17	38	35
Violursäure-Abbau [%]	28	47	63
5-Nitrobarbitursäure [%]	7	14	19
Alloxan [%]	14*	21*	25*
Wiederfindungsrate [%]	86	82	76

*Anteil an Alloxan betrug vor Elektrolysebeginn 10 %

Eine Verlängerung des elektrochemischen Schritts führte zu keiner Verbesserung der Delignifizierung. Der geringfügig schlechtere Wert bei der 6 h Reaktion lag im Rahmen der Messungsgenauigkeit. Der Violursäureabbau erreichte nach 2 Stunden 28 %, nach 6 Stunden 63 % und verlief mit der gleichen Steigung wie bei der 4 h Delignifizierung (vgl. Abb. 32). Ebenso verhielt sich die Zunahme von 5-Nitrobarbitursäure und Alloxan. Die Wiederfindungsrate wurde mit Verlängerung der Reaktionszeit schlechter, was bedeutete, dass Reaktionen, die zur nicht mehr gegebenen Detektierbarkeit der Substanzen führen, weiterliefen.

Die Messungen zeigen eindeutig, dass eine Verlängerung des elektrochemischen Schritts keine Verbesserung bringt, sondern zu Verschwendung von Chemikalien und Energie führt. Aus diesem Grund wird noch eine weitere Reaktionsführung untersucht werden, in welcher zwei aufeinanderfolgende, kürzere Bleichschritte durchgeführt werden.

3.2.5 Doppeldelignifizierung mit verkürztem elektrochemischen Schritt

Der Versuch wurde ebenfalls mit 200 g Pulpe und einer Violursäurekonzentration von 1 mMol/L durchgeführt. Die Reaktionszeit des elektrochemischen Schritts betrug zwei mal zwei Stunden bei einer Temperatur von ca. 50 °C. Nach den beiden Bleichschritten wurde jeweils eine 65 minütige alkalische Extraktion mit 40 mM Natronlauge durchgeführt.

Tab. 3 Zweifache Delignifizierung von Pulpe mit Violursäure 16 kg/t_{Pulpe} (1 mM), jeweils 2 h Reaktionszeit		
	1. Delignifizierung	2. Delignifizierung
Kappa Zahl	10,98	
Delignifizierung [%]	47	
Violursäure-Abbau [%]	27	25
Nitrobarbitursäure [%]	7	7
Alloxan [%]	14*	14*
Wiederfindungsrate [%]	86	87

* Anteil an Alloxan betrug vor Elektrolysebeginn 10 %

Im Vergleich zu einem einfachen elektrochemischen Reaktionsschritt analoger Durchführung, bei welchem 17 % Delignifizierung erreicht wurden, hat sich die Delignifizierung mit 47 % mehr als verdoppelt (Tab. 3). Der Grund ist darin zu suchen, dass durch den eingefügten Extraktionsschritt Ligninbestandteile aus der Pulpe herausgelöst werden, welche beim Verbleib mit weiterem Radikal reagieren würden ohne dass die Reaktion zu einer Erhöhung der Delignifizierung führte. Wenn man sich das Lignin als eine Polymergerüst vorstellt, in welchem das Radikal Bindungen zerschneidet, so dass kleinere, im alkalischen bereits lösliche Fragmente entstehen, ist eine weitere Zerkleinerung der Fragmente durch Radikale als eine unerwünschte Reaktion anzusehen, welche Ressourcen verbraucht. Es wird angenommen, dass die alkalische Extraktion nicht nur depolymerisierte Ligninbestandteile herauslöst, sondern durch den nucleophilen Angriff der Hydroxidionen auf die Pulpefaser die Angreifbarkeit durch die Violursäureradikale vergrößert wird, d.h. es werden neue reaktive Stellen geschaffen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass wiederholte kürzere elektrochemische Bleichschritte mit zwischengeschalteten alkalischen Extraktionsschritten eine deutlich bessere Delignifizierung ergeben als zeitlich längere Reaktionen. Die Vergleichbarkeit mit den vorne beschriebenen Einschrittreaktionen ist nicht hundertprozentig gewährleistet, da vorne nur insgesamt 65 Minuten extrahiert wurden, während bei der doppelten Delignifizierungsreaktion insgesamt 130 Minuten alkalisch extrahiert wurden. Aus nicht dargestellten Bleichsequenzen ist allerdings bekannt, dass auch bei doppelter Extraktionszeit nicht die Delignifizierung der abwechselnden Reaktionsführung erreicht wird.

3.3 HELLIGKEITS- UND FARBMESSUNGEN DER ZELLSTOFFPROBEN

Das primäre Ziel der Bleichung von Zellstoff ist das Aufhellen des Materials. Dies geht prinzipiell mit der Entfernung der farbgebenden Komponente, dem Lignin einher. Dennoch ist der Zusammenhang zwischen Delignifizierung und Farbeindruck nicht strikt kausal. Die Kappa-Zahl, über welche die Delignifizierung errechnet wird, stellt, wie einleitend schon erwähnt, ein Maß für die durch saure Kaliumpermanganat-Lösung oxidierbaren Stellen im Zellstoff dar. Die Verminderung dieser Stellen heißt im Prinzip eine Verringerung von Stellen mit erhöhter Elektronendichte im Molekül, was die Lichtabsorption der verbleibenden Substanz in den kürzerwelligeren UV-Bereich verschiebt und damit die sichtbare Farbigkeit vermindert. Dennoch wird die Aufhellung des Zellstoffs durch die elektrochemische Bleiche nur in einem unbefriedigenden Maße geleistet. Aus diesem Grund wird nach einer weiteren Nachbehandlung der Pulpe gesucht, welche eine starke Aufhellung des Materials bewirkt. In der Papierindustrie werden zu diesem Zweck große Mengen an Wasserstoffperoxid eingesetzt. Die Wirkungsweise dieses Oxidationsmittels auf die Pulpe ist eine andere als die der elektrochemischen Bleiche, da durch alkalische Peroxidbehandlung kaum eine Delignifizierung erreicht wird, dafür aber eine starke Aufhellung des Zellstoffs, wie die folgenden Messungen zeigen werden. Die Peroxidbleiche bewirkt eine Oxidation chromophorer Gruppen und verschiebt die Absorption in den kürzerwelligen Bereich. Diese Effekte sind allerdings teilweise reversibel, da die mit Wasserstoffperoxid gebleichten Zellstoffe eine starke Nachdunklungs- bzw. Vergilbungs-Tendenz zeigen. Der Einsatz solcher Zellstoffe ist demnach nur für kurzlebige Güter geeignet.

Eine weitere Möglichkeit der Nachbehandlung stellt ein reduktiver Prozess dar, zu welchem Natriumdithionit eingesetzt wird, was ebenfalls großtechnische Bedeutung hat. Die aufhellende Wirkung ist allerdings nicht so stark wie bei Peroxideinsatz, so dass oftmals beide Methoden kombiniert werden.

Der große Vorteil der vorher durchgeführten elektrochemischen Delignifizierung ist, dass die Chemikalien für die Nachbehandlung in weit geringeren Mengen eingesetzt werden müssen, als dies ohne vorherige Behandlung der Fall ist. Zudem zeigen sich in der Kombination synergistische Effekte, die durch getrennte Anwendung nicht zu erreichen sind.

3.3.1 Methode der Farbmessung

Das Reflexionsspektrum der Pulpe wurde unter 45° Beleuchtungswinkel und 0° Detektion aufgenommen. Aus dem Spektrum wurde dann unter Zugrundelegung des 10° Normbeobachters unter D₆₅-Licht ein Farbeindruck berechnet, welcher im CieLab Koordinatensystem dargestellt wurde. Das Aussehen des CieLab Koordinatensystem ist Abb. 34 zu entnehmen. Es erlaubt neben der Feststellung entsprechender Farbverschiebungen zwischen rot und grün (a-Wert), bzw. gelb und blau (b-Wert) auch die Feststellung der Helligkeit (L-Wert) der Probe, was von primärer Wichtigkeit ist. Die Helligkeit variiert in einem Bereich von L=100, komplette Reflexion, bis L=0, was kompletter Absorption entspricht. Die a- und b-Werte können in einem Bereich von +80 bis -80 variieren. Neben den Absolutwerten kann mit dem verwendeten Messgerät ein Vergleich zu einer Referenzprobe durchgeführt werden. Die Abweichungen

werden in einem Wert, welcher als Δ bezeichnet wird angegeben. Als Referenzprobe wurde das Weiß eines handelsüblichen 80 g Laserdruckerpapiers verwendet.

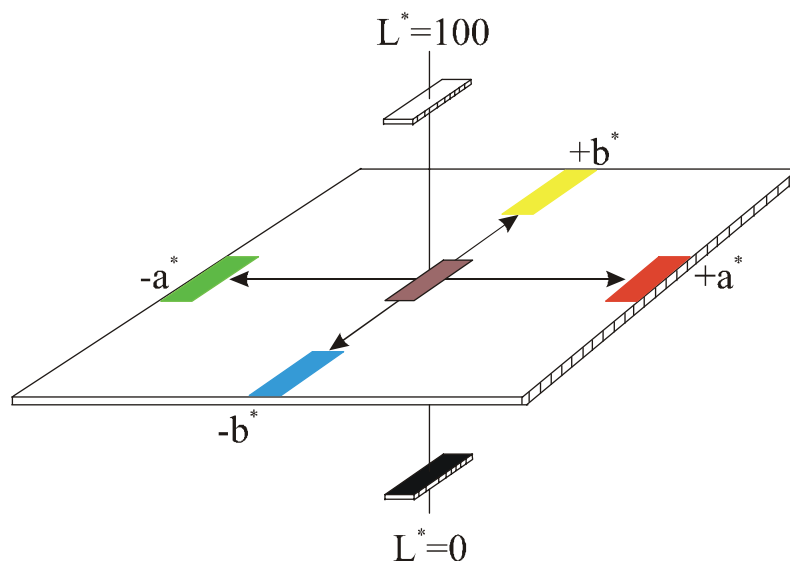


Abb. 34 Darstellung des CIE-Lab-Koordinatensystems zur Farbmessung. Die Helligkeit wird durch die senkrechte L-Achse dargestellt und reicht von 0 bis 100; die Farbeindrücke werden durch zwei vertikale Achsen a und b vermittelt, welche von -80 bis +80 variieren können. Auf die Darstellung der Buntheit wurde verzichtet.

3.3.2 Ergebnisse der Delignifizierungsreaktionen

In der Tabelle 3 sind die Farb- und Helligkeitsmesswerte der behandelten Zellstoffe dargestellt. Problematisch bei der Messung ist die Uneinheitlichkeit des Materials und die Unebenheit der Oberfläche. Aus diesem Grund wurde der feuchte Zellstoff unter hohem Druck (20 kbar) zu einer Tablette mit ca. 5 mm Durchmesser und 2 mm Dicke gepresst und anschließend im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Danach wurden für jede Zellstoff-Tablette mindestens 4 unabhängige Messwerte aufgenommen und gemittelt. Aufgrund der Schwankungsbreite der einzelnen Messungen ist eine "Messwert-genaue" Auswertung sowie Tabellierung nicht sinnvoll, deswegen werden Helligkeitsbereiche angegeben, welche durch die verschiedenen Verfahren erreicht wurden. Die Messwerte der Referenzprobe wurde genau angegeben, da diese aufgrund der Oberflächenbehandlung des Papiers mit Füllstoffen wie Kaolin oder Titandioxid reproduzierbare Werte ergeben.

Weißes Druckerpapier zeigt unter den Messbedingungen die in Tab. 4, Reihe 1 angegebenen Farb- und Helligkeitswerte im CIE-Lab Farbsystem. Als Anmerkung muß dazu gesagt werden, dass sich ein ideales Weiß unter Zugrundelegung des 10° Normalbeobachters unter D_{65} -Licht im CIE-Lab Koordinatensystem nicht im Ursprung befindet, so dass die geringe Verschiebung in a und b Richtung der Referenzprobe (Druckerpapier) keine Farbigekeit des Papiers bedeutet. Die angegebenen Helligkeits- und Farbwerte nehmen Bezug auf die im vorherigen Kapitel durchgeführten Delignifizierungsversuche. Danach wurde der Zellstoff teilweise weiterbehandelt; die entsprechenden Bedingungen sind der Spalte "Zellstoff" zu entnehmen.

Tab. 4 Helligkeits- und Farbwerte der delignifizierten Zellstoffe					
Reihe	Zellstoff	L	a	b	Δ
1	weißes Blatt handelsüblichen Druckerpapiers	93.08	-0.14	-0.85	ref.
2	unbehandelter, für die Bleichungen verwendeter Sulfatzellstoff	42-45	5-7	20-22	50
3	Helligkeitsbereiche der im Kapitel "Variation der Pulpemenge" beschriebenen Bleichungen (7 g Mediator, 100-400 g Zellstoff)	54-57	7-8	22-24	45
4	Helligkeitsbereiche der im Kapitel "Variation der Mediatormenge" beschriebenen Bleichungen (0.8-7 g Mediator, 200 g Zellstoff)	45-54	7-8	22-24	50
5	Doppelbleichreaktion, 2 x 2 h (2 x 3.2 g Mediator bei 200 g Zellstoff)	55-58	7-8	23-25	45
6	Behandlung nicht elektrochemisch delignifizierter Pulpe mit Wasserstoffperoxid (65 min, pH 12.4, 1 % Vol., 60°C)	70-73	3-5	24-26	35
7	Behandlung nicht elektrochemisch delignifizierter Pulpe mit Wasserstoffperoxid (2 x 65 min, pH 12.4, 0.5 % Vol., 60°C)	70-73	3-5	24-26	35
8	Behandlung nicht elektrochemisch delignifizierter Pulpe mit Natriumdithionit (65 min, pH 12.4, 1 % Vol., 60°C)	57-60	6-7	25-26	43
9	Behandlung elektrochemisch gebleichter Pulpe (7g Mediator, 200 g Zellstoff, 4h) mit H ₂ O ₂ (65 min, 0.25-1.0 % Vol., 60 °C, pH 12.4)	75-81	1-2	18-21	25
10	Behandlung elektrochemisch gebleichter Pulpe (7g Mediator, 200 g Zellstoff, 4h) mit Na ₂ S ₂ O ₄ (65 min, 0.25-1.0 % Vol., 60 °C, pH 12.4)	63-66	5-7	22-26	40
11	Behandlung der doppeltgebleichten Pulpe mit Wasserstoffperoxid (65 min, pH 12.4, 1-0.5 % Vol., 60°C)	80-85	0-1	15-20	20
12	Behandlung der doppeltgebleichten Pulpe mit Wasserstoffperoxid (65 min, pH 12.4, 0.1-0.25 % Vol., 60°C)	75-78	1-3	22-24	30
13	Pulpe nur alkalisch extrahiert	51-54	6-7	22-23	46

In Reihe 2 sind die Farbwerte der unbehandelten Pulpe dargestellt. Die Helligkeit bewegt sich im Bereich von 40-45, was ungefähr dem halben Wert der Referenzprobe entspricht. Vom Farbeindruck ist die schwache Verschiebung in den roten Bereich, sowie die deutliche Verschiebung in den gelben Bereich erkennbar, was dem natürlichen Farbeindruck von Holzprodukten entspricht. Reihe 3 zeigt die Messwerte der im Kapitel "Variation der Pulpemenge" beschriebenen Delignifizierungsreaktionen. Die Violursäuremenge wurde mit 7 g pro Bleichsequenz konstant gehalten und die Zellstoffmenge von 100 bis 400 g variiert, was einer relativen Mediatormenge von 17.5, 23, 35 und 70 kg pro Tonne Zellstoff entspricht. Es werden Helligkeitswerte erreicht, welche ungefähr 10 Punkte über dem Ausgangswert liegen. Da bei der Reaktion mit 100 bzw. 200 g Pulpe Radikalüberschuß gegeben war, ist die Helligkeit mit einem einzelnen elektrochemischen Schritt mit anschließender alkalischer Extraktion nicht weiter zu steigern. Die Farbverschiebungen repräsentiert durch die a- und b-Werte zeigen bis auf eine geringe Rotverschiebung keine deutlichen Veränderungen zum Ausgangsmaterial. Das gleiche gilt für den Δ -Wert, der mit 45 im Vergleich zu ca. 50 der unbehandelten Pulpe immer noch sehr weit von einem Weiß entfernt ist. In Reihe 9 und 10 sind die Messwerte der Reaktion mit 200 g Pulpe zu sehen, bei der eine nachträgliche Behandlung mit Wasserstoffperoxid (Reihe 9) bzw. Natriumdithionit (Reihe 10) stattgefunden hat. Bei Behandlung des Zellstoffs mit einer 1- oder 0.5 %igen (Vol. %) Wasserstoffperoxidlösung für 65 min bei 60 °C und pH 12.4 werden Helligkeitsgrade bis 80 erreicht, was den Anforderungen für die Papierherstellung genügt. Eine weitere Steigerung des Weißgrades im Papier wird dann durch die schon erwähnten Füllstoffe, beziehungsweise durch optische Aufheller wie Stilben-Derivate erreicht, welche Licht im UV-Bereich absorbieren und im sichtbaren Blaubereich als schwaches Fluoreszenzlicht abstrahlen, was als Komplementärfarbe zur Vergilbung diese unterdrückt. Es findet neben der Helligkeits-erhöhung auch eine Farbveränderung statt. Der a sowie der b Wert verringern sich um 5 Punkte Richtung Nullwert, was einer mit dem Auge gut sichtbaren Entfärbung entspricht. Wenn man den Zellstoff ohne vorherige elektrochemische Bleiche mit Wasserstoffperoxid behandelt, erreicht man Helligkeitsgrade von ungefähr 70 (Reihe 6). Der Zellstoff hat einen etwas höheren Gelbanteil, wofür der Rotanteil etwas vermindert wurde. Die erreichte Helligkeit der Proben lässt sich auch durch eine wiederholte Behandlung mit Peroxid nicht weiter steigern (Reihe 7). Die Behandlung mit Natriumdithionit nach erfolgter elektrochemischer Delignifizierung ergibt eine Erhöhung der Helligkeit um ca. 10 Punkte (Reihe 10) und ist damit nicht so effektiv wie Wasserstoffperoxid. Auf die Farbverschiebung hat Natriumdithionit keinen Einfluss. Bei Betrachtung der Messwerte für die Delignifizierungsreaktionen unter "Variation der Mediatormenge" von 0.8 bis 7 g bei 200 g Pulpe, was einer relativen Violursäuremenge von 4, 8, 12, 16 und 35 kg pro Tonne Zellstoff entspricht sind bei Dosierungen unter 12 kg pro Tonne keine signifikanten Helligkeitsänderungen detektierbar, obwohl Delignifizierungsraten von über 30 % erreicht wurden (Reihe 4). Erst bei einem Anteil von 16 bzw. 35 kg/t_{pulpe} erhöht sich die Helligkeit um ungefähr 10-13 Helligkeitspunkte, einhergehend mit einem geringen Rot-shift. In Reihe 5 sind die Helligkeits- und Farbwerte für das Doppeldelignifizierungsexperiment über jeweils zwei Stunden mit alkalischer Extraktion zwischen den Bleichsequenzen beschrieben. Es werden geringfügig höhere Helligkeitswerte erreicht, wobei die Farbverschiebung die gleiche

bleibt, obwohl eine Delignifizierung von 47 % erreicht wurde. Diese Pulpe wurde nun nachträglich mit Wasserstoffperoxid behandelt, wobei im Falle einer Konzentration von 0.5 bis 1.0 Volumenprozent (Reihe 11) Helligkeitswerte von bis zu 85 Punkten erreicht wurden, mit 0.1 bis 0.25 Volumenprozent immerhin noch 75. Bemerkenswert ist, dass der rote Farbanteil fast vollständig verlorengeht, und auch der Gelbanteil um 7 Punkte zurückgeht. Mit einem Δ von 20 % zum weißen Blatt Papier erfüllt die Pulpe in Bezug auf Helligkeit die Anforderungen der Papierhersteller.

Zusammenfassend gilt zu sagen, dass die elektrochemische Bleiche mit Violursäure im Bezug auf Aufhellung des Zellstoffs nicht die Erwartungen erfüllt, welche die gemessenen Delignifizierungen erwarten lassen. Dies mag daran liegen, dass eine gewisse Menge des nach den Delignifizierungen vermissten Violursäureanteils chemisch gebunden an der Pulpe verbleibt, und durch Ausbildung eines neuen Chromophors die durch die Delignifizierung erreichte Aufhellung egalisiert. Die gefundene Rotverschiebung der elektrochemisch behandelten Pulpe erinnert an die Violursäurefarbe bei leicht sauren bis alkalischen pH-Werten, ein intensives Rot-violett. Durch Wasserstoffperoxidbehandlung werden, diese neu gebildeten Chromophore zerstört, was dazu führt, dass die durch die Delignifizierung erreichte Aufhellung zusammen mit der erwarteten Peroxidaufhellung zum Tragen kommt. Dies bewirkt eine Helligkeits-erhöhung und Farbverminderung der Pulpe, die alleine durch Peroxidbehandlung nicht zu erreichen ist, da diese, wie anfänglich erwähnt, nicht delignifizierend wirkt. Weiterhin gilt zu erwähnen, dass die Mengen an benötigtem Peroxid weit geringer sind als dies bei einem primären Wasserstoffperoxidbleichschritt der Fall ist.

Die Kombination aus elektrochemischer Delignifizierung und reduktiver Nachbehandlung mit Natriumdithionit bewirkt ebenfalls eine Helligkeitssteigerung, welche aber im Vergleich zum Wasserstoffperoxid bedeutend geringer ist.

3.4 VISKOSITÄTSBESTIMMUNG DER DELIGNIFIZIERTEN ZELLSTOFFE

Die Grenzviskositätszahl wurde nach der ISO Methode 5351-1 von der Papiertechnischen Stiftung in München bestimmt. Die Methode beruht darauf, dass der Zellstoff nach einer definierten Vorschrift mit Kupferethyldiaminlösung aufgelöst wird. Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass der Zellstoff im unbehandelten Zustand eine Grenzviskositätszahl von 1058 ml/g besitzt. Die nach den elektrochemischen Delignifizierungen durchgeführte alkalische Extraktion verringert die Viskosität um ca. 1 % auf 1047 ml/g. Der elektrochemische Schritt verringert die Viskosität nur um ca. 5 %, wobei sich keine klare Mediatormengenabhängigkeit abzeichnet.

Tab. 5 Grenzviskositätszahl der elektrochemisch delignifizierten Zellstoffe			
Probe	Grenzviskositätszahl GVZ nach ISO 5351-1 [ml/g]	Prozent [%]	Helligkeit
Softwood Co-116 ohne Behandlung	1058	100	42-45
Softwood Co-116 nach alkalischer Extraktion (65 min, pH 12.4, 60°C)	1047	99	51-54
Softwood Co-116 nach elektrochem. Delignifizierung (4 h, 8 kg _(Vio) /t _(Pulpe) und alk. Extraktion (65 min, pH 12.4, 60°C)	997	94	52-55
Softwood Co-116 nach elektrochem. Delignifizierung (4 h, 16 kg _(Vio) /t _(Pulpe) und alk. Extraktion (65 min, pH 12.4, 60°C)	988	93	53-56
Softwood Co-116 nach elektrochem. Delignifizierung (4 h, 70 kg _(Vio) /t _(Pulpe) und alk. Extraktion (65 min, pH 12.4, 60°C)	998	94	54-56
Softwood Co-116 nach elektrochem. Delignifizierung (2 x 2 h, je 16 kg _(Vio) /t _(Pulpe) und alk. Extraktion nach jedem E-Chem Schritt (2 x 65 min, pH 12.4, 60°C)	976	92	55-57
Softwood Co-116 nach elektrochem. Delig. (2 x 4 h, je 16 kg _(Vio) /t _(Pulpe) und alk. Extraktion nach jedem E-Chem Schritt (2 x 65 min, pH 12.4, 60°C mit 10 ml 30 % H ₂ O ₂ in der ersten und 5 ml H ₂ O ₂ in der 2 Extr.)	861	81	82-83

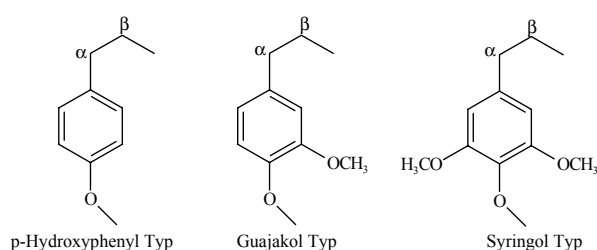
Dies unterstreicht die Selektivität der Methode, da selbst bei einem großen Radikalüberschuß in der Zellstoffsuspension keine Reaktion mit dem Celluloseanteil stattfindet. Damit findet das ESR-Spektroskopisch bestimmte Ausbleiben einer Reaktion zwischen Cellobiose und Violursäureiminioxidradikalen eine Bestätigung an einem realen, für die Papierherstellung wichtigen Parameter. Die zweifache Durchführung eines zwei stündigen elektrochemischen Schritts mit jeweils einer nachgeschalteten alkalischen Extraktion verringert die Viskositätszahl um 8 %. Diese Verringerung geht einher mit einer erreichten Delignifizierung von 47 %. Da die Aufhellung der Zellstoffe trotz der starken Delignifizierung relativ gering ist wurden geringe Mengen Wasserstoffperoxid zugeben. Dies führt zu einer im Vergleich zur elektrochemischen Delignifizierung stärkeren Verringerung der Viskosität um ca. 10 bis 15 %. Der Abbau der Cellulosefaser durch Wasserstoffperoxid ist stark abhängig von der Temperatur der Lösung. Dieser Prozessschritt enthält daher noch viel Optimierungspotential über den Temperatur- und den Zeitparameter der Peroxiddosage. Die Helligkeit des mit Wasserstoffperoxid behandelten Zellstoffs beläuft sich auf 82-83 Helligkeitspunkte. Dieses Ergebnis wurde erreicht bei einer Viskositätsverringern von 19 %, was ein sehr gutes Ergebnis darstellt.

4 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LIGNIN-MODELLSUBSTANZEN

4.1 AUSWAHL DER LIGNINMODELLSUBSTANZEN

Bei dem Naturstoff Lignin handelt es sich um ein dreidimensional vernetztes Biopolymer, aufgebaut aus Phenylpropaneinheiten, welches die Räume zwischen den Zellen in verholzenden Pflanzen ausfüllt. Das Lignin bestimmt maßgeblich die Materialeigenschaften von Holz. Lignin ist der Stoff, der für die Farbe, die Druckfestigkeit und die thermoplastischen Eigenschaften von Holz verantwortlich ist. Alte Handwerkstechniken, wie das Biegen von Schiffsplanken oder von Skiern unter Wasserdampf, basieren auf den thermoplastischen Eigenschaften des Lignins. Auch Verwendung von Holz als Brennstoff ist eine Ursache der Beschaffenheit des Lignins. Als Beispiel für den Heizwert des Lignins möge angeführt werden, dass Zellstoffhersteller die Abwässer nach der chemo-thermo-mechanischen Bearbeitung des Holzbreis, die sogenannte Ablauge oder im Fall des Sulfataufschlusses auch als Schwarzlauge bezeichnet, eindampfen, den trockenen Ligninrückstand anschließend verbrennen und damit den gesamten Energiebedarf der Fabrik decken.

Wie oben schon erwähnt handelt es sich bei dem Lignin um ein vernetztes Polymer und eben diese Vernetzung sorgt dafür, dass es chemisch unverändert nicht in Lösung gebracht werden kann. Wenn ein Stoff nicht in Lösung gebracht werden kann, entzieht er sich den meisten chemischen Untersuchungsmethoden. Desweiteren handelt es sich bei Lignin um einen sehr uneinheitlichen Stoff. Die Zusammensetzung variiert zwischen verschiedenen Pflanzen und Bäumen. Nadelhölzer (Softwood) enthalten z.B. ca. 5 % mehr Lignin als Laubhölzer (Hardwood). Je nach Nährstofflage der Pflanze unterscheidet sich der Aufbau und die Zusammensetzung des Lignins innerhalb einer Pflanzengattung. Diese Eigenschaften machen die Analyse des nach Cellulose mengenmäßig am häufigsten vorkommenden Naturstoffs sehr schwierig. Die Zusammensetzung wird gewöhnlich mit der Summenformel $C_9H_{7.10}O_{2.41}(OCH_3)_{1.36}$ [67] bzw. $C_9H_{8.83}O_{2.37}(OCH_3)_{0.96}$ beschrieben [68]. Abbaureaktionen an Lignin lassen auf drei strukturelle Basiseinheiten schließen, welche durch -C-C- oder Etherbindungen verknüpft sind. Diese drei Typen sind nach den Namen der die Struktur repräsentierenden Basischemikalie benannt.



Durch oxidativen Abbau können α und β Aryl-Ether depolymerisiert werden, was nach bisherigen Kenntnissen meistens durch Umformung von phenolischen Einheiten in ortho- oder para-

monomere- sowie dimere-Verbindungen untersucht, die exponierte Strukturmerkmale repräsentieren. Wie auf der nächsten Seite anschaulich dargestellt ist, kann man die Modells-substanzen in einer angenäherten Form in dem obigen Modell wiederfinden.

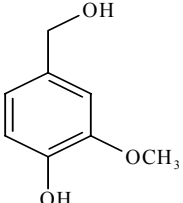
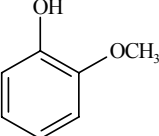
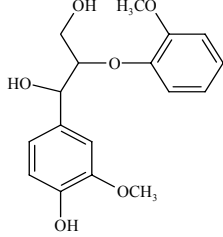
Die von mir ausgewählten Modells-substanzen lassen sich in 3 Gruppen unterteilen:

1. Phenolische Substanzen
2. Nicht phenolische resonanzaktivierte Aromaten mit Hydroxyfunktionen
3. Nicht phenolische induktiv-aktivierte Aromaten mit Hydroxyfunktionen

Die Verbindungen der 3. Gruppe sind in dieser Form im nativen Lignin nicht anzutreffen, werden aber aus Gründen, die in der Vollständigkeit der Charakterisierung der reaktiven Möglichkeiten von Violursäureradikalen liegen, in begrenztem Maße in die Untersuchungen einbezogen. Weiterhin wird in die Reihe der zu untersuchenden Substanzen Cellobiose integriert, welches als lösliche Celluloseuntereinheit hauptsächlicher Bestandteil von Holz und Grundstoff sämtlichen Papiers ist, Pergament ausgenommen und von dem Oxidationsmittel Violursäureradikal nicht angegriffen werden sollte.

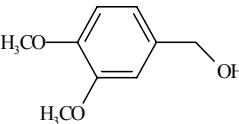
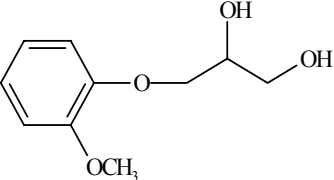
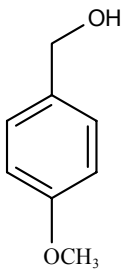
In den Klammern unter dem Molekül-namen ist die Nummer des aromatischen Rings angegeben, wo die Struktur in ähnlicher Konfiguration in dem Modell des Fichtelignins wiedergefunden werden kann.

Phenolische Substanzen

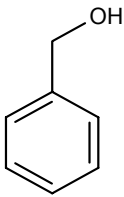
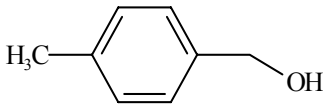
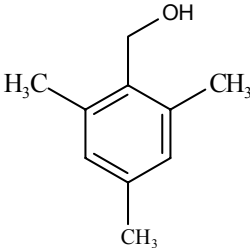
 <p>Vanillylalkohol (15)</p>	 <p>Guajakol (15)</p>	 <p>Guajacylglycerol- β-guajacol -Ether (15/16)</p>
---	--	--

Die ersten 2 monomeren Verbindungen sind kommerziell erhältlich, während die 3. dimere Verbindung synthetisiert werden muß (siehe S. 26).

Nicht phenolische resonanzaktivierte Aromaten mit Hydroxyfunktionen

 <p>Veratrylalkohol (14)</p>	 <p>Guajakolglycerinether (16/15)</p>	 <p>Anisalkohol (4)</p>
---	--	--

Nicht phenolische induktiv-aktivierte Aromaten mit Hydroxyfunktionen

 <p>Benzyl- alkohol</p>	 <p>4-Methyl-benzylalkohol</p>	 <p>2,4,6-Trimethyl- benzylalkohol</p>
--	---	--

Die folgenden Untersuchungen sind hauptsächlich an den Substanzen der ersten und zweiten Gruppe durchgeführt worden. Trotzdem wurden bei einzelnen Versuchen weitere Moleküle wie beispielsweise Vanillin oder Veratrol hinzugenommen um die Breitbandigkeit der Untersuchungen zu unterstreichen oder bestimmte Ergebnisse zu spezifizieren.

4.2 VERGLEICHBARKEIT VON MODELLSUBSTANZEN MIT NATIVEM LIGNIN

Der primäre Unterschied zwischen den Modellschubstanzen und den Umsetzungen mit Pulpe liegt in der Art der Reaktion. Während die Modellschubstanzen als Lösungen eingesetzt werden handelt es sich bei den Pulpereaktionen um heterogene Reaktionen. Dieser Unterschied beeinflusst primär die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Stoffen. Bei Verwendung von kurzlebigen Radikalen können die Reaktionen mit den Modellschubstanzen vielversprechende Ergebnisse liefern, für die Verwendung zur Zellstoffbleiche aber völlig ungeeignet sein, da die Zeit für die Diffusion der Radikale in die Zellstofffaser und den Elektronenübertragungsschritt die Radikallebensdauer bei weitem überschreitet. Die Uneinheitlichkeit des Lignins stellt eine weitere Hürde auf dem Weg zu mechanistischen Untersuchungen dar. Da Reaktionen mit verschiedenen funktionellen Gruppen gleichzeitig ablaufen ist eine Katalogisierung der Primärreaktionen unmöglich. Es ist weiterhin unmöglich native Pulpe mit nur einer bestimmten Struktureinheit zu erhalten, damit man die Reaktivität mit dem Bleichagenz untersuchen kann. Man ist also auf einfache Modellschubstanzen angewiesen um fundamentale Schritte in der Reaktionskaskade bei der Zellstoffbleiche zu verstehen. Es ist allerdings unklar und Gegenstand kontroverser Diskussionen, ob die Reaktion mit den Modellschubstanzen direkt vergleichbar ist mit den Reaktionen in der Pulpe. Besonders bei der selektiven Oxidation mit organischen Molekülen spielt die periphere Elektronenstruktur eine entscheidende Rolle. Die Elektronendelokalisationsreaktionen und -mechanismen in der Pulpe sind durch keine Modellverbindung zu simulieren. Gefolgt von dem primären Oxidationsschritt bewirken wahrscheinlich Umlage-

rungsreaktionen die eigentliche Depolymerisation des Lignins in kleinere Fragmente. Diese Reaktionsmechanismen werden bei der Betrachtung mit Modellssubstanzen gänzlich vernachlässigt, da die Moleküle in der Regel keine Umlagerungsreaktionen zeigen. Der eigentliche Lösungsschritt der Ligninfragmente passiert erst bei der alkalischen Extraktion, welche bei uns und in den Industrieverfahren jedem Bleichschritt nachgeschaltet ist. Dieser Schritt wird mit den Modellssubstanzen, die sich bereits in Lösung befinden natürlich nicht durchgeführt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Modellssubstanreaktion eine Vorstellung für die in der Pulpe ablaufenden Reaktionen gibt, diese aber nicht repräsentiert. Da aber mechanistische Untersuchungen an der Pulpe fast unmöglich sind ist man gezwungen auf lösliche Modellssubstanzen oder Ligninfragmente zurückzugreifen. Ein weiterer Schritt die Modellssubstanzen dem natürlichen Lignin ähnlicher zu machen, ist die Anbindung der Moleküle an ein polymeres Gerüst, z.B. an 2-3 % quervernetztes Polystyrol durch polymeranaloge Reaktionen. Dies würde zu heterogenen Reaktionsschritten mit einer definierten Molekülstruktur führen und das Problem der Uneinheitlichkeit aufheben. Auf der anderen Seite bewirkt die Unlöslichkeit wiederum eine erschwerte Analytik.

4.3 ELEKTRONEN-SPIN-RESONANZ-UNTERSUCHUNGEN DER REAKTION VON MEDIATORRADIKAL MIT MODELLSUBSTANZEN

4.3.1 Quantifizierung der ESR-Signale durch RDE-Voltammetrie

Durch die Methode der ESR-Spektroskopie kann man auf direktem Weg die relative Menge radikalischer Substanzen während einer Reaktion beobachten. Durch kalibrieren des ESR-Signals mit absoluten Methoden wie z. B. Voltammetrie mit einer rotierenden Scheibenelektrode oder Redox titration kann man absolute Aussagen treffen. Die Kalibrierung wurde in unserem Fall mit einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt. Es wurde eine 2 mM Violursäurelösung in Acetatpuffer pH 4.5 verwendet, so dass eine 50 %ige Radikalkonzentration einer 1 mM Violursäureiminoxidradikallösung entspricht. Die Voltammetrie wurde mit einer Graphit Scheibenelektrode (glassy carbon (gc)), Durchmesser 3 mm, Rotation = 2000 U/min) und einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) verwendet, die Gegenelektrode war ein Graphitstab (gc). Der reduktive Strom im Voltammogramm entspricht der Menge an oxidierten Spezies (Radikal) während der oxidative Strom der Menge an reduzierter Substanz (Violursäure) entspricht (siehe Abb. 36).

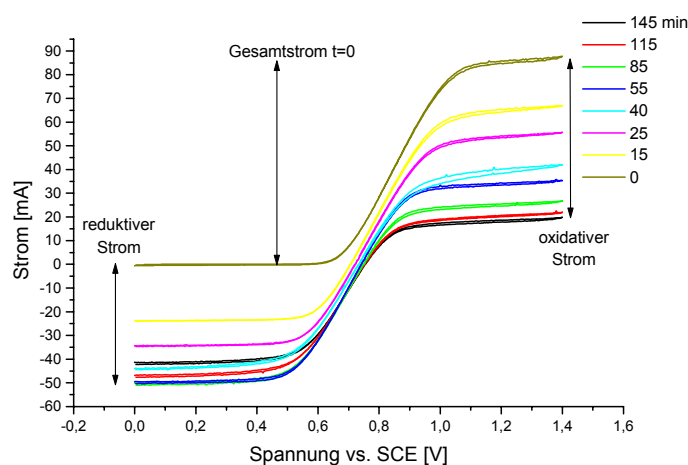


Abb. 36 RDE-Voltammogramme von 2 mM Violursäure in ACP während verschiedener Elektrolysezeiten.

Da 5-Nitrobarbitursäure und in Spuren Alloxan als Nebenprodukte der Elektrolyse in dem verwendeten Potentialfenster (0 bis 1,4 V vs. SCE) elektrochemisch inert sind, entziehen sie sich der direkten Analyse und sind nur als Differenz der Gesamtstromstärke (Summe aus oxidativem und reduktivem Strom) nach einer bestimmten Elektrolysezeit zur Gesamtstromstärke vor der Elektrolyse erkennbar. In Abb. 37 ist eine Überlagerung der durch RDE-Voltammetrie errechneten Radikalkonzentrationen mit einer aus ESR-Messungen erhaltenen Radikalverlaufskurve zu sehen. Beide Elektrolysen wurden mit PtTi-Anoden und Edelstahl-Kathoden

bei 2 V Spannung durchgeführt. Die ESR-Messungen wurden mit einer Modulationsfrequenz von 12.5 kHz, einer Modulationsamplitude von 2 G und einer Mikrowellenfrequenz im X-Band Bereich durchgeführt.

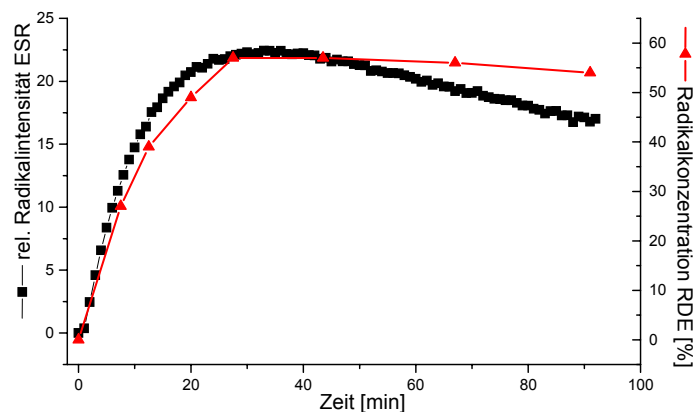


Abb. 37 Elektrolyse von Violursäure in ACP mit PtTi-Anoden bei 2 V Spannung.

Dem Graphen ist zu entnehmen, dass eine relative Intensität von 22 in der ESR-Skala einer Radikalkonzentration von ca. 57 % (1.14 mM Lösung) entspricht. Da für beide Untersuchungsmethoden jeweils eine eigene Elektrolyse durchgeführt werden musste, sind die sich aus der Korrelation ergebenden Radikalkonzentrationen als ungefähre Richtwerte zu sehen.

4.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit der Modells-substrate mit Violursäure radikalen

Durch Zugabe eines Überschusses von Ligninmodells-substanzen zu Violursäureradikalen kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Radikale mit verschiedenen Struktureinheiten abgeschätzt werden. Falls die Reaktion einem Mechanismus erster Ordnung oder “quasi” erster Ordnung entspricht, kann aus der Geraden nach halb-logarithmischem Auftrag die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt werden. Die Modells-substanzen können von der Reaktionsgeschwindigkeit in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden; in Substanzen mit phenolischen Einheiten als funktioneller Gruppe (siehe Abb. 38) sowie in Modells-substanzen, die keine phenolische Einheit im Molekül besitzen (Abb. 39). Für die Messungen in Abb. 38 wurden 100 ml 2 mM Violursäure in ACP pH 4.5 mit Pt-Netzelektroden 45 min bei 1.2 V vs. SCE elektrolysiert. Der Flächenfaktor zwischen Anode und Kathode betrug ca. 10:1. Nach 10 min Wartezeit wurden 4 ml einer 50 mM Ligninmodells-substanzlösung (bzw. Suspension falls nicht vollständig löslich) zugegeben. Die 10 Minuten Wartezeit wurden eingehalten um den nur sehr geringen natürlichen Radikalabbau bei den gewählten Bedingungen und dem verwendeten Zeitfenster zu demonstrieren.

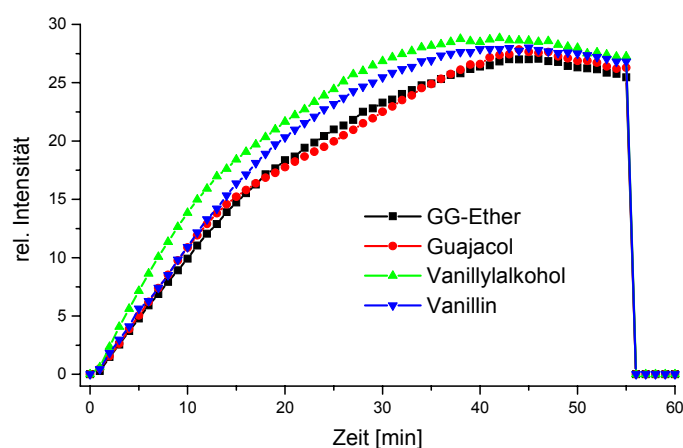


Abb. 38 Elektrolyse (45 min) von Violursäure und anschließende Zugabe von phenolischen Ligninmodells-substanzen nach 55 min.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für phenolische Substanzen ist aufgrund der schnellen Reaktion mit der verwendeten Methode nicht möglich. Aus diesem Grund wurde darauf verzichtet mit einem Überschuss an Ligninmodells-substanzen zu arbeiten.

Für die Messungen der Radikalabnahme infolge Zugabe nicht-phenolischer Modells-substanzen (Abb. 39) wurden 1000 ml 0.5 mM Violursäurelösung in ACP pH 4.5 verwendet. Diese wurden mit einer PtTi-Anode und Edelstahl-Kathode 40 min bei 1.7 V elektrolysiert. Der Flächenfaktor zwischen Anode und Kathode betrug mehr als 2:1 (genaue Angabe wegen der unbekannten Porosität des Pt-Überzugs der Ti-Anode nicht möglich).

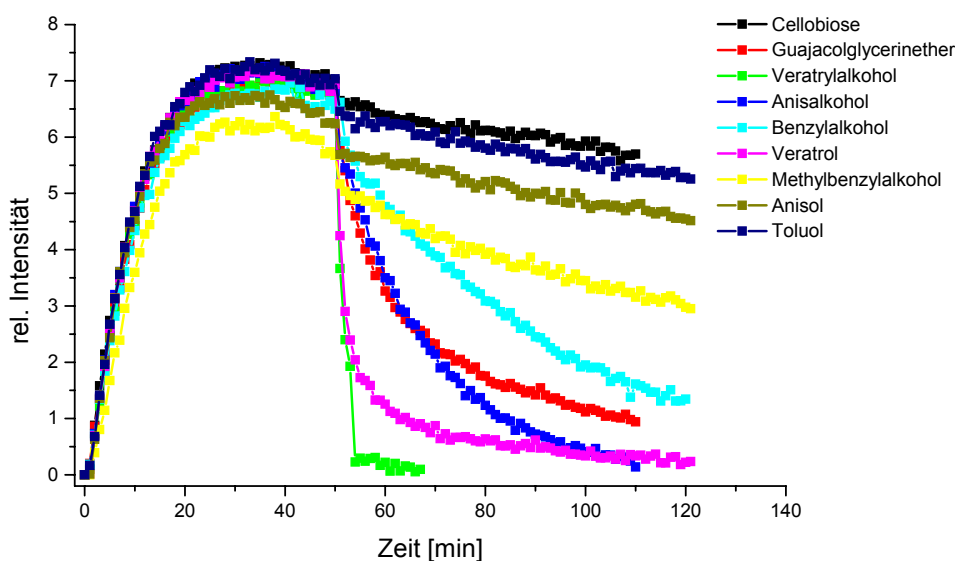


Abb. 39 Elektrolyse von Violursäure (40 min) und anschließende Zugabe nicht phenolischer Ligninmodells-substanzen nach 50 min Elektrolysedauer.

Nach der Elektrolyse wurden wieder 10 Minuten gewartet und nach 50 Minuten Reaktionsdauer 50 ml 0.1 M Ligninmodellsubstanzlösung (gesättigte Suspension falls das Löslichkeitsprodukt überschritten wurde) zugegeben. Anschließend wurde die Abnahme der Radikalkonzentration beobachtet.

Die Radikalabbaureaktion vor Substratzugabe (zwischen 40 und 50 min Reaktionsdauer) entspricht einer Reaktion erster Ordnung, da nur eine Abhängigkeit von der Radikalkonzentration besteht. Die Geschwindigkeitskonstante liegt zwischen 1.5 und $7.6 \times 10^{-3}/\text{min}$ (siehe Tab. 5). Die Unterschiede resultieren aus Temperaturschwankungen im Messraum sowie aus Verschmutzungen der Elektrode infolge Ablagerungen oder Lösung des Elektrodenmaterials. Reaktionen erster Ordnung sollten bei halblogarithmischer Auftragung (siehe Abb. 40) eine Gerade bilden, aus deren Steigung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden kann.

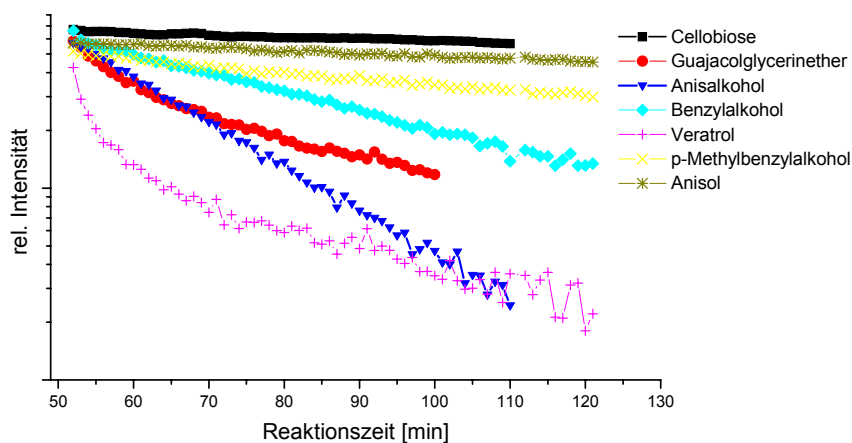


Abb. 40 Halblogarithmische Auftragung der Radikalsignalintensität gegen die Reaktionszeit nach Zugabe von Ligninmodellsubstanz.

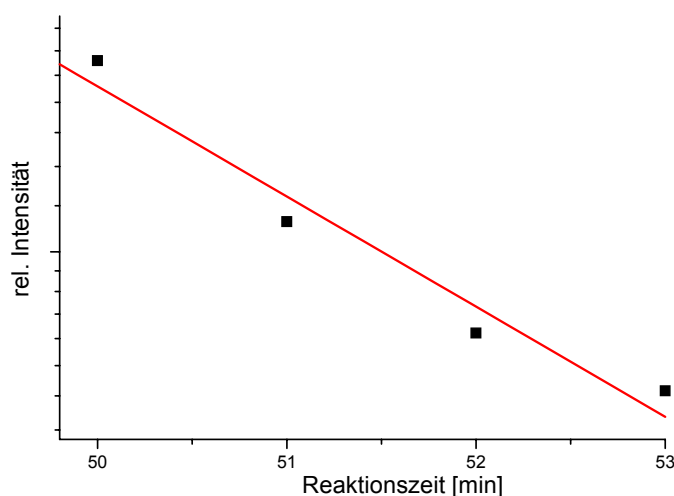


Abb. 41 Violursäureradikalabbau nach Zugabe von Veratrylalkohol

Wie Tab. 6 entnommen werden kann, liegen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Violursäureradikalen mit typischen Ligninmodells-substanzen ungefähr um den Faktor 100 über dem natürlichen Radikalabbau. Für Veratrylalkohol wurde ein separater Graph erstellt, da infolge des schnellen Radikalabbaus nur 4 Messpunkte zur Verfügung standen (Abb. 41). Durch die geringe Anzahl der Messpunkte ist eine Unsicherheit bezüglich der Reaktionsordnung gegeben.

Tab. 6 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Ligninmodell-substanzen mit Violursäureradikalen		
Substrat	Radikalabbau vor Substratzu-gabe [10^{-3} min^{-1}]	Radikalabbau nach Substratzu-gabe [10^{-3} min^{-1}]
Veratrylalkohol	3.26	418 *
Cellobiose	2.81	1.07
Guajakolglycerinether	1.56	höherer Ordnung
Anisalkohol	4.18	225
Benzylalkohol	5.71	9.84
Veratrol	3.59	höherer Ordnung ⁺
Methylbenzylalkohol	7.62	3.22 ⁺
Anisol	5.62	1.45 ⁺

⁺ nur begrenzt mischbar

* wenig Messpunkte

Cellobiose, welche als lösliche Struktureinheit der Cellulose eingesetzt wurde, zeigt keine Reaktion mit Violursäureradikalen, was den schonenden und selektiven Anspruch der elektrochemischen Zellstoffbleiche mit Violursäure unterstreicht. Es zeigt sich sogar, dass Cellobiose den Radikalabbau verlangsamt. Ob dies an der Verdünnung der Lösung oder an Abschirmungseffekten liegt ist derzeit noch nicht bekannt. Den gleichen Effekt finden wir auch bei Anisol und p-Methylbenzylalkohol, wobei letzterer aufgrund der Struktureinheit keine Ligninmodells-substanz ist, da para-methylierte Verbindungen in der Pulpestruktur nicht vermutet werden. Der Grund weshalb die Substanz trotzdem untersucht wurde liegt an einem gewollten Vergleich zwischen induktiv und resonanz aktivierenden Substituenten am Benzolring. Substanzen wie Veratrol oder Guajakolglycerinether zeigen eine relativ schnelle Reaktion mit Violursäureradikalen wobei sich allerdings nach halblogarithmischer Auftragung keine Reaktion erster Ordnung ergibt. Dies kann bei Veratrol an der begrenzten Löslichkeit liegen, so dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen wässriger und organischer Phase langsamer ist als die Reaktion des gelösten Veratrols mit dem Radikal. Der Phasenübertritt wird dadurch geschwindigkeitsbestimmend. Diese Vermutung wird gestützt durch die Tatsache, dass die Reaktion am Anfang annähernd so schnell ist wie die mit Veratrylalkohol, dann aber merklich verlangsamt. Der Grund einer Reaktion höherer Ordnung zwischen Guajakolglycerinether und Violursäureradikalen liegt vermutlich an der Tatsache, dass geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsintermediate entstehen.

4.3.3 Zusammenfassung der ESR Ergebnisse

Violursäureradikale reagieren mit Modellssubstanzen welche bestimmte Strukturmerkmale von Holzzellstoff aufweisen unterschiedlich schnell. Mit phenolischen Gruppen erfolgt eine sofortige Reaktion der Radikale. Über den genauen Mechanismus kann noch keine Aussage getroffen werden, es wird jedoch vermutet, dass die begünstigte Protonen- bzw. Wasserstoffabspaltung von Phenoleinheiten der primäre Reaktionsschritt ist. Von der Reaktion des N-Oxid-Radikals des NHA mit einem Substrat wird eine Abstraktion eines Wasserstoffatoms als primäre Reaktion angenommen [71]. Dies gilt ebenso für die Verwendung von elektrochemisch generierten NO_3^- -Radikalen als Mediator [68,71]. Bei den NHA-Radikalen muß jedoch berücksichtigt werden, dass es sich um ein π -Radikal handelt, während das Iminoxid-Radikal der Violursäure als σ -Radikal bezeichnet werden muß.

Die Reaktion mit nicht-phenolischen Modellssubstanzen läuft signifikant langsamer. In Abhängigkeit von der Aktivierung des Benzolrings durch Methoxy- (resonanzaktivierend) oder Methylgruppen (schwach induktiv aktivierend) verläuft die Reaktion verschieden schnell. Die schnellste Reaktion der nicht-phenolischen Substrate findet mit Veratrylalkohol statt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante konnte auf ungefähr $418 \times 10^{-3} / \text{min}$ bestimmt werden. Anisalkohol, welcher sich chemisch nur durch das Fehlen einer Methoxyeinheit vom Veratrylalkohol unterscheidet reagiert ungefähr um die Hälfte langsamer. Die Reaktion von Benzylalkohol dagegen verläuft mit kaum merklicher Geschwindigkeit, so dass dieser praktisch als inert gegenüber Violursäureradikalen angesehen werden muß. Die Alkoholfunktion des Veratrylalkohols ist scheinbar aber nicht der einzige Angriffspunkt der Radikale, da die Reaktion mit Veratrol am Anfang mit nahezu gleicher Geschwindigkeit verläuft. Die anschließende Verlangsamung der Reaktion liegt wahrscheinlich an der oben schon erwähnten geringeren Löslichkeit gegenüber dem Veratrylalkohol. Dies zeigt eine direkte Reaktion der Radikale mit dem aromatischen System auf, wenn dieses durch zwei Methoxyeinheiten aktiviert ist. Das bedeutet, dass Zellstoffeinheiten des Guajacyl-, sowie des Syringyl-Typs (drei Alkylethereinheiten) einem direkten radikalischen Angriff unterliegen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind allerdings nicht direkt übertragbar, da es sich im Fall der Pulpebleichung um eine heterogene Reaktion handelt, wobei Durchtrittsfaktoren eine große Rolle spielen. Aus diesem Grund ist die vorgestellte Zellstoffbleiche bis jetzt auch nur in wässrigen Systemen gelungen wo eine Quellung des Zellstoffs stattfindet.

Mit Substraten wie Anisol oder p-Methylbenzylalkohol findet keine Reaktion statt, es zeigt sich dementsprechend sogar ein stabilisierender Effekt für welchen noch keine gesicherte Begründung gegeben werden kann. Eine schwach induktiv aktivierte benzyllische Alkoholfunktion, sowie ein durch eine Methoxygruppe aktivierter Benzolring sind zu reaktionsträge für das Radikalsystem. Als Minimalbedingung für einen Angriff von Violursäureiminoxidradikalen auf Pulpestrukturen muß nach dem jetzigen Kenntnisstand eine benzyllische Alkoholfunktion aktiviert durch mindestens eine Methoxygruppe oder eine Benzolringstruktur aktiviert durch mindestens 2 Methoxyeinheiten (Veratrol-Struktur) angesehen werden.

Wenn wir nun den Reaktionsverlauf von Violursäureradikalen mit Pulpe anschauen (Abb. 42), so erkennen wir einen relativ schnellen Abfall des Radikalsignals, was wir nach bisherigen Erkenntnissen der Reaktion mit phenolischen Verbindungen in der Pulpe zuschreiben.

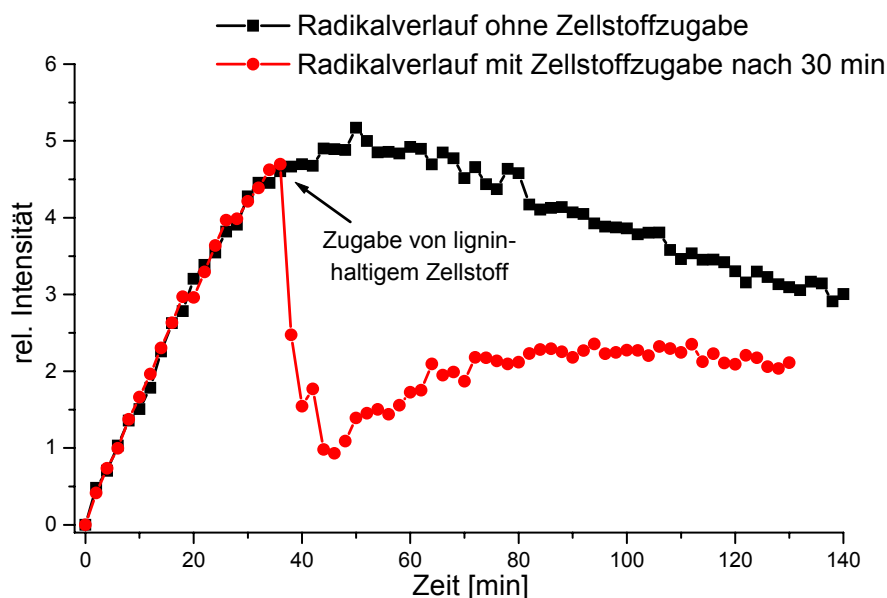


Abb. 42 Elektrolyse von 2mM Violursäure in schwefelsaurem Wasser (pH 4) bei 1.78 V vs. SCE. Bei einem Experiment wurden nach 30 min 2 g gewaschene Pulpe zugegeben.

Der nach dem Abfall folgende Anstieg des Radikalsignals kann mit der fortwährenden Elektrolyse begründet werden. Der Anstieg ist aber bedeutend langsamer als anfänglich, und erreicht auch nicht den Absolutwert der anfänglichen Elektrolyse. Der langsamere Anstieg der Radikalmenge liegt an den simultan ablaufenden Reaktion mit nichtphenolischen Pulpestrukturen. Nach dem leichten Anstieg bleibt die Radikalintensität auf nahezu gleichem Niveau, was an einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Radikalgenerierung und Radikalabreaktion liegen kann, oder falls keine reaktiven Stellen in der Pulpe mehr vorhanden sind, an einer Verringerung der absoluten Violursäuremenge infolge von Nebenreaktionen.

Wenn Violursäureradikale infolge von irreversiblen Nebenreaktionen zu Produkten reagieren, gehen diese Moleküle dem Mediatorkreislauf verloren, was die Mediatormenge die zum Erreichen eines bestimmten Bleichgrades vonnöten ist erhöht. Aus diesem Grund wurden im nächsten Abschnitt die Radikalreaktionen unter dem Gesichtspunkt der Regenerierung der Radikale zu der nochmals aktivierbaren Form der Violursäure betrachtet. Diese Versuche wurden mit der schon erwähnten Methode der RDE-Voltammetrie durchgeführt.

4.4 RDE-VOLTAMMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER RADIKALREAKTION

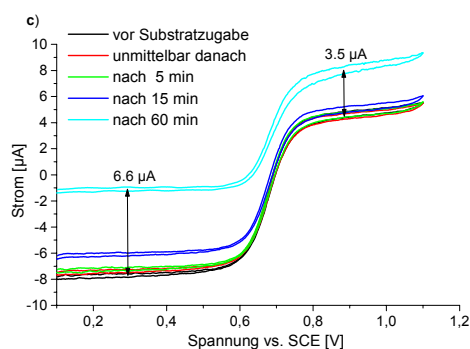
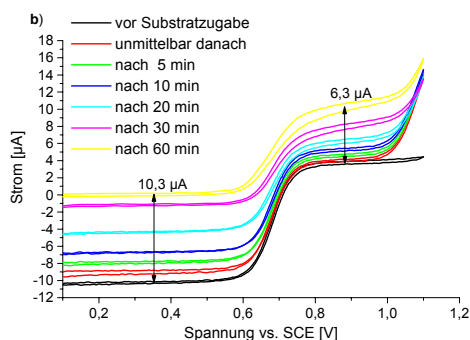
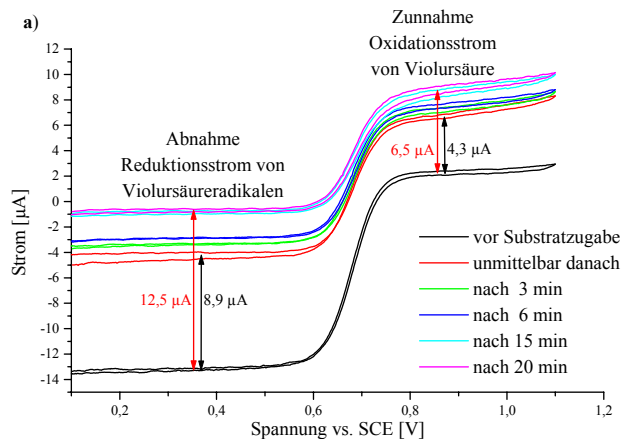
4.4.1 Regenerationsrate der Violursäureradikale nach Substratreaktion

Es wurden 70 ml 10 mM Violursäure in ACP pH 4.5 bei 0.9 V vs. SCE elektrolysiert. Nach einem Ladungsfluss von 67 C (Ladung-Stoff Äquivalenz) wurde die Elektrolyse gestoppt, 3 ml der Lösung in 40 ml Acetatpuffer gegeben und RDE-voltammetrisch untersucht. Die Elektrode (Beschreibung siehe vorne) wurde mit einer Umdrehungszahl von 1000 U/min rotiert, die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug 20 mV/s und der überstrichene Potentialbereich war 0.1 bis 1.1 V vs. SCE. Von der so präparierten Radikallösung wurde mit obigen Reaktionsparametern ein RDE-Voltammogramm aufgenommen, aus welchem die Radikalkonzentration, die verbliebene Violursäurekonzentration sowie die Konzentration an elektrochemisch inaktiven Substanzen durch Differenzbildung berechnet werden konnte [72]. Als Nebenprodukte traten 5-Nitrobarbitursäure und in Spuren Alloxan auf. Diese sind in dem betrachteten Potentialbereich jedoch elektrochemisch inaktiv. Bei Zugabe von Modells-substanzen konnte man nun die Abnahme der Radikalmenge und gleichzeitig auch die Zunahme der Violursäuremenge beobachten (Abb. 43). Durch Einsatz der RDE-Voltammetrie wurde eine exzellente Methode zur Bestimmung von Mediatorreversibilitäten gefunden.

Abb. 43

RDE-Voltammogramm von
aktivierter Violursäure und

1. Guajacol
2. Veratrylalkohol
3. Guajacolglycerinether
im Überschuss



Die vorgelegte Mischlösung von Violursäure mit Radikalanteil war insgesamt 0.7 mM. Diese Lösung hatte einen Radikalanteil von ca. 30-60 % (siehe Tab. 7). Zu dieser Lösung wurden 2 ml 10 mM Modellsubstanzlösung gegeben, so dass diese in einem Überschuss (geringer Überschuss beim Guajacol) bezogen auf das Radikal vorlag. Guajacol als phenolische Substanz geht wie im vorherigen Abschnitt gesehen eine schnelle Reaktion mit dem Radikal ein, so dass die Regenerierung direkt nach der Zugabe und nach Abbau des Radikals bestimmt wurde. Bei den längerfristigen Messungen spielt der im System stattfindende natürliche Radikalabbau eine größere Rolle. Bei den Reaktionen mit Veratrylalkohol und Guajacolglycerinether sind auch nach 1 h Reaktionszeit noch Spuren von reduzierbaren Substanzen messbar.

Tab. 7 Regenerierung von Violursäure nach Radikalreaktion mit Modellsubstraten		
Modellsubstanz	Radikalanteil in der Violursäurelösung [%]	Regenerierter Violursäureanteil nach 60 min Reaktionszeit [%]
Guajacol	57	48 (unmittelbare Messung) 52
Veratrylalkohol	46	61
Guajacolglycerinether	35	53

4.4.2 Zusammenfassung der Messergebnisse der Regenerierungsrate

Die Regenerationsrate von Violursäure liegt bei den Messungen im Bereich von 50 - 60 %. Dies würde bedeuten, dass sich nach jedem kompletten Aktivierungs- und Reaktionsschritt die Anzahl der zur Verfügung stehenden Mediatormoleküle halbiert. Auf der anderen Seite stellt sich nun die Frage, was mit der nicht regenerierten Menge an Violursäuremolekülen passiert. Bei genauer Beobachtung ist bei der Umsetzung mit Veratrylalkohol zu erkennen, dass nach Zugabe der Substanz im Bereich von 1.1 V vs. SCE ein neuer anodischer Peak entsteht. Dies lässt auf die Entstehung eines neuen elektrochemisch aktiven Moleküls schließen. Ob dies nur mit Veratrylalkohol als Substrat der Fall ist, oder aber nur in diesem Fall das Produkt in dem oben gewählten Messfenster, wenn auch nur am Rande sichtbar ist, soll durch cyclovoltammetrische Messungen im nächsten Abschnitt geklärt werden.

4.4.3 Reaktionsstöchiometrie der Radikalreaktion

Zuerst soll nun ermittelt werden, mit wie vielen radikalischen Molekülen jedes Substratmolekül reagiert. Zu diesem Zweck wurde zu einer elektrolysierten Violursäurelösung (0.03 mMol Violursäure) 0.5 ml einer 10 mM Ligninmodells-substanzlösung (0.005 mMol) im Unterschuss zugegeben. Durch die Abnahme der Menge an Radikal kann nun errechnet werden, wie viele Radikale mit einem Substratmolekül reagieren. Zu berücksichtigen ist der natürliche Abbau von Violursäure, der in einem gesonderten Experiment für die verwendeten Lösungen getestet wurde (Abb. 44).

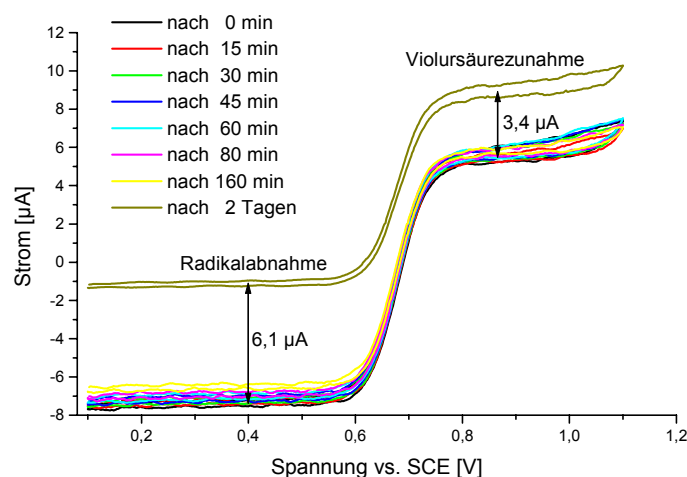


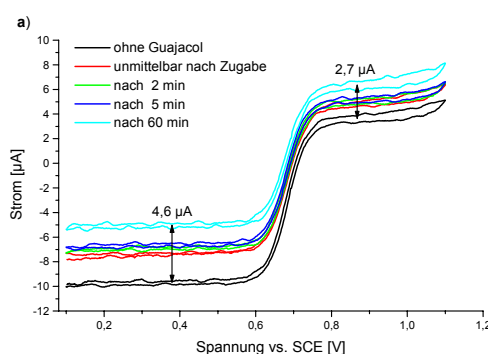
Abb. 44 Abnahme der Radikalmenge und Zunahme der Violursäuremenge.

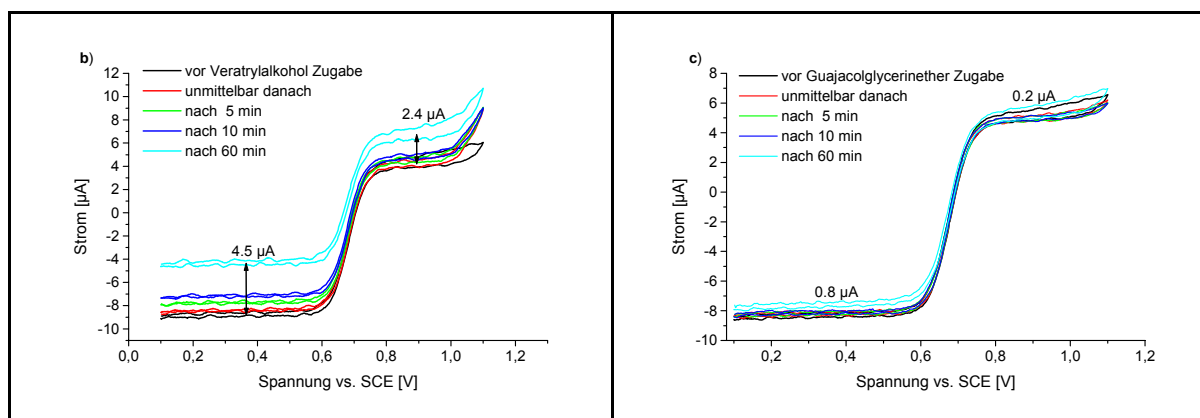
Aus Abb. 44 konnte ermittelt werden, dass die Radikalabnahme in einer Stunde ungefähr 6 % beträgt. Dieser Wert wurde als korrigierter Radikalmengenverbrauch in Tab. 7 eingerechnet. Desweiteren ist dem Graphen zu entnehmen, dass nach zwei Tagen immer noch Radikale in der Lösung vorhanden sind, und die Regenerationsrate vom Violursäureradikal zur Violursäure in der 0.1 M Acetatlösung bei pH 4.5 ca. 55 % beträgt.

In Abb. 45 a-c sind nun die Reaktionen von Violursäureradikalen mit denselben Modells-substanzen wie oben zu sehen, nur dass diesmal im Substratunterschuss gearbeitet wurde.

Abb. 45

RDE-Voltammogramm von aktivierter Violursäure und
a) Guajacol
b) Veratrylalkohol
c) Guajacolglycerinether
im Unterschuss



**Tab. 8 Radikalverbrauch pro Substratmolekül**

Substrat	Substratmenge in Bezug auf Anfangsradikalmenge [%]	korrigierte Radikalmengenabnahme (60 min) [%]	Regenerierte Violsäure in Bezug auf Anfangsradikalmenge [%]
Guajakol	39	41	57
Veratrylalkohol	43	45	53
Guajacolglycerinether	45	9 ⁺	25 ⁺

⁺ Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit Reaktion erst im Anfangsstadium

Bei den Modells-substanzen Guajakol und Veratrylalkohol, bei welchen die schnelle bis sehr schnelle Reaktionsgeschwindigkeit eine Auswertung der Reaktion nach 60 min zulässt, zeigt sich, dass die zugegebene Substratmenge eine etwa äquimolare Radikalabnahme hervorruft. Das heißt, ein Molekül Violsäureiminoxidradikal reagiert mit einem Molekül Guajakol zu einem oder mehreren Produkten. Bei dieser Reaktion regenerieren sich ca. 57 % der Radikale zur Violsäure, d.h. ungefähr die Hälfte. Wenn ein Radikal mit einem neutralen Molekül reagiert, ist das Produkt der Reaktion wieder ein Radikal, welches dann eventuell mit dem Lösungsmittel oder anderen im System vorhandenen Molekülen weiterreagieren kann. Wenn allerdings eine Reaktion mit den noch vorhandenen Violsäureradikalen die primäre Reaktion wäre, dann müßte ungefähr die doppelte Menge an Radikal in Bezug auf die Substratmenge verbraucht werden, was nach diesen Beobachtungen nicht der Fall ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Substratdimeren, worüber die verwendeten elektrochemischen Methoden keine Aussage geben. Diese Diskussion muß bis zu der Reaktionsanalyse mit chromatographischen Methoden verschoben werden. Eine weiterer möglicher Reaktionsverlauf ist, dass sich zwischen dem Radikal und dem Substrat eine 1 zu 1 Verbindung bildet, welche metastabil ist und unter langsamer Spaltung Violsäure freisetzt. Wenn dies der Fall ist, muß nach entsprechend langer Zeit sämtliche Violsäure, welche die Adduktverbindung eingegangen ist, regeneriert werden, was im Versuchszeitraum von zwei Monaten nicht beobachtet wurde. Es muß davon ausgegangen werden, dass eine Reaktion zu einer 1 zu 1 Verbindung irreversibel ist.

Als nächstes soll nun mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden, ob weitere elektrochemisch aktive Substanzen während der Reaktion entstehen, wie es sich bei den gezeigten RDE-Versuchen mit Veratrylalkohol angedeutet hat. Desweiteren werden die thermodynamischen Größen wie Redoxpotentiale verschiedener Modellssubstanzen, sowie elektrochemisches Verhalten Gegenstand der Diskussion sein.

4.5 CYCLOVOLTAMMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER RADIKAL-REAKTION

4.5.1 Allgemeine Versuchsparameter

Durchführung

Es wurden jeweils die Cyclovoltammogramme von Violursäure und der Ligninmodellssubstanz in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5, sowie eine Mischung von beiden vermessen. Die Konzentrationen der Substanzen in den Messungen waren immer gleich und betrugen für den Mediator Violursäure 0.2 mM/L, für die Ligninmodellssubstanz 2 mM/L. Das Volumen war immer 5 ml. Durch Einleiten von Stickstoff wurde der Sauerstoff aus der Lösung vertrieben. Der gemessene Potentialbereich wurde den verschiedenen Ligninmodellssubstanzen angepasst. Für jede Messanordnung wurden Cyclovoltammogramme mit den Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 0.1, 0.05 und 0.025 V/s aufgenommen. Nach den Messungen wurde die Elektrode durch Polieren mit feuchtem Aluminiumoxid gereinigt.

Elektrodenmaterial

Als Arbeitselektrode wurde eine Graphitdiskelektrode (glassy carbon) mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Als Gegenelektrode diente eine Stabelektrode ebenfalls aus Graphit (glassy carbon) mit einem Durchmesser von 5 mm. Als Referenzelektrode findet entweder eine gesättigte Silber/Silberchlorid-(SSCE) oder eine gesättigte Kalomelelektrode(SCE) Verwendung.

$$E(\text{Ag/AgCl}) + 0.044 \text{ V} = E(\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2)$$

Durchführung

Die verwendeten Modellssubstanzen sind bedingt durch die elektronenreiche Struktur elektrochemisch aktiv. Daraus folgt, dass bei mediatorgestützten Elektrolysen Konkurrenzreaktionen infolge von heterogener Oxidationsreaktion durch die Elektrode und homogener Reaktion mit dem aktivierten Mediator stattfinden. Die Oxidation von phenolischen Substanzen beginnt im Potentialbereich von 0.6 - 1.0 V vs. SCE, die der Violursäure bei 0.7 - 0.8 V vs. SCE. Die Oxidation von nichtphenolischen Substraten findet dagegen bei höherem Potential, ca. 1.2 V vs. SCE statt. Die Substanzen der 3. Gruppe sind erst in Potentialbereichen von 2 V vs. SCE zu oxidieren. Desweiteren ist zu beachten, dass die Löslichkeit der Substanzen in wässrigem Medium für die Moleküle der Gruppe 3, Vanillylalkohol und Anisalkohol sehr eingeschränkt ist.

4.5.2 Phenolische Modellssubstanzen

Das elektrochemische Verhalten von phenolischen Substanzen ist durch das relativ niedrige Oxidationspotential (ca. 0.7 V) und die anschließende Ausbildung von Oberflächenschichten auf der Elektrode geprägt. Die Ausbildung von Polymerschichten auf der Elektrode ist insbesondere für Arbeiten in alkalischem Medium literaturbekannt [73,74,75]. Im dem von uns verwendeten pH- Bereich (pH 4) sind dagegen nach Literaturangaben Chinonsysteme die hauptsächlichen Oxidationsprodukte [76]. Diese oder eventuell polymerisierte Produkte verursachen, wie Abb.46 zu entnehmen ist, eine Deaktivierung der Elektrode. Dabei handelt es sich nach den allgemeinen Kriterien für Adsorptionsphänomene an stationären Polarographie-Elektroden um eine schwache Absorption des Produkts, da bei einer starken Adsorption ein zusätzlicher Oxidationspeak der adsorbierten Spezies auftreten sollte [77]. Die Adsorption führt zu einer etwas kleineren anodischen Stromstärke infolge einer Erhöhung der Produktkonzentration in Elektrodennähe. Dieser Effekt wird laut Literatur [77] aber maximal zu einer Stromerniedrigung um 8 % führen. Den größten Einfluss hat die Adsorption bei einem zyklischen Experiment auf den rückwärtigen Scan, dessen Intensität durch die Anwesenheit einer erhöhten Menge an oxidierte Spezies vergrößert wird oder, falls die adsorbierte Struktur elektrochemisch inaktiv ist, ganz ausbleibt. Mehrzyklen-Cyclovoltammogramme werden durch die Adsorption natürlich wesentlich stärker beeinflusst was zu nicht mehr interpretierbaren Messungen führt (Abb. 46 und Abb. 47). Da es sich bei den hier verwendeten Substraten um irreversible Redoxsysteme handelt, findet keine anschließende Reduktion statt. Wenn in den Systemen zusätzlich Violursäure vorhanden ist, welche ohne Substrate ein völlig reversibles Redoxverhalten zeigt, könnte dies zu Fehlinterpretationen führen. Da aber, wie folgend gezeigt wird, bei Anwesenheit von phenolischen Modellssubstanzen und Violursäure kein Reduktionsstrom beim rückführendem Scan zu sehen ist, beeinflusst die Produktadsorption das Erscheinungsbild des Cyclovoltammogramms nur unwesentlich. Wie bei den Messungen mit Guajakol anhand der linearen Abhängigkeit der maximalen Stromstärke von der Quadratwurzel aus der Potentialanstiegsgeschwindigkeit gezeigt werden konnte (Abb. 51) ist das Adsorptionsphänomen und die damit verbundene Deaktivierung der Elektrode beim Erreichen des Maximums relativ gering. Erst nach Überschreiten des Maximums dominieren diese Effekte. Dies bedeutet, dass eine Auswertbarkeit der Messungen bis ungefähr zum Maximum möglich ist.

4.5.2.1 Vanillylalkohol

In den Abbildungen auf der nächsten Seite sind Cyclovoltammogramme mit jeweils 5 Zyklen zu sehen. Die Konzentration von Vanillylalkohol betrug in beiden Abbildungen jeweils 4.17 mMol/L, wobei in der rechten Abbildung zusätzlich 0.2 mMol/L Violursäure zugegeben ist, was die etwas höheren Stromstärken erklärt. Zwischen den Messungen wurde die Lösung mechanisch durchmischt, so dass die absinkenden Anodenströme nicht diffusionsbedingt sind. Zu erkennen sind die oben erwähnten Absorptionsphänomene oxidiertester Vanillylalkoholmoleküle, welche eine Deaktivierung der Elektrode und damit ein Absinken der Stromstärke bei weiteren Zyklen verursachen. Dies bedeutet, dass nach jeder Messung die Arbeitselektrode durch Polieren mit Aluminiumoxid gereinigt werden muß.

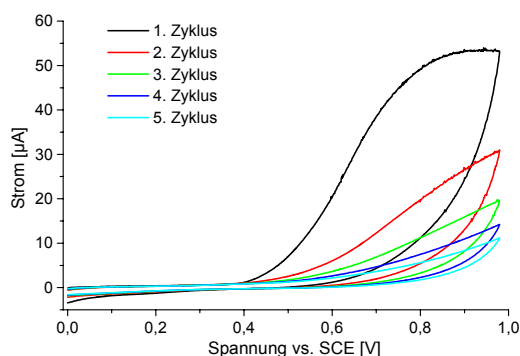


Abb.46 Cyclovoltammogramm von Vanillylalkohol (5 Zyklen).

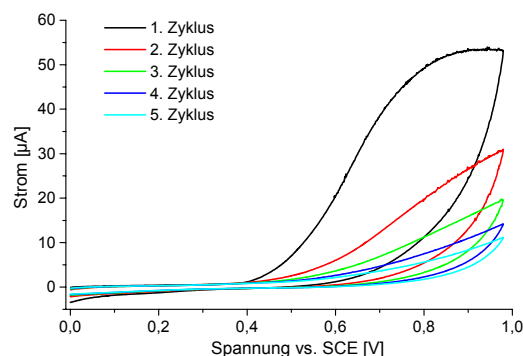


Abb.47 Cyclovoltammogramm von Vanillylalkohol und Violursäure (5 Zyklen).

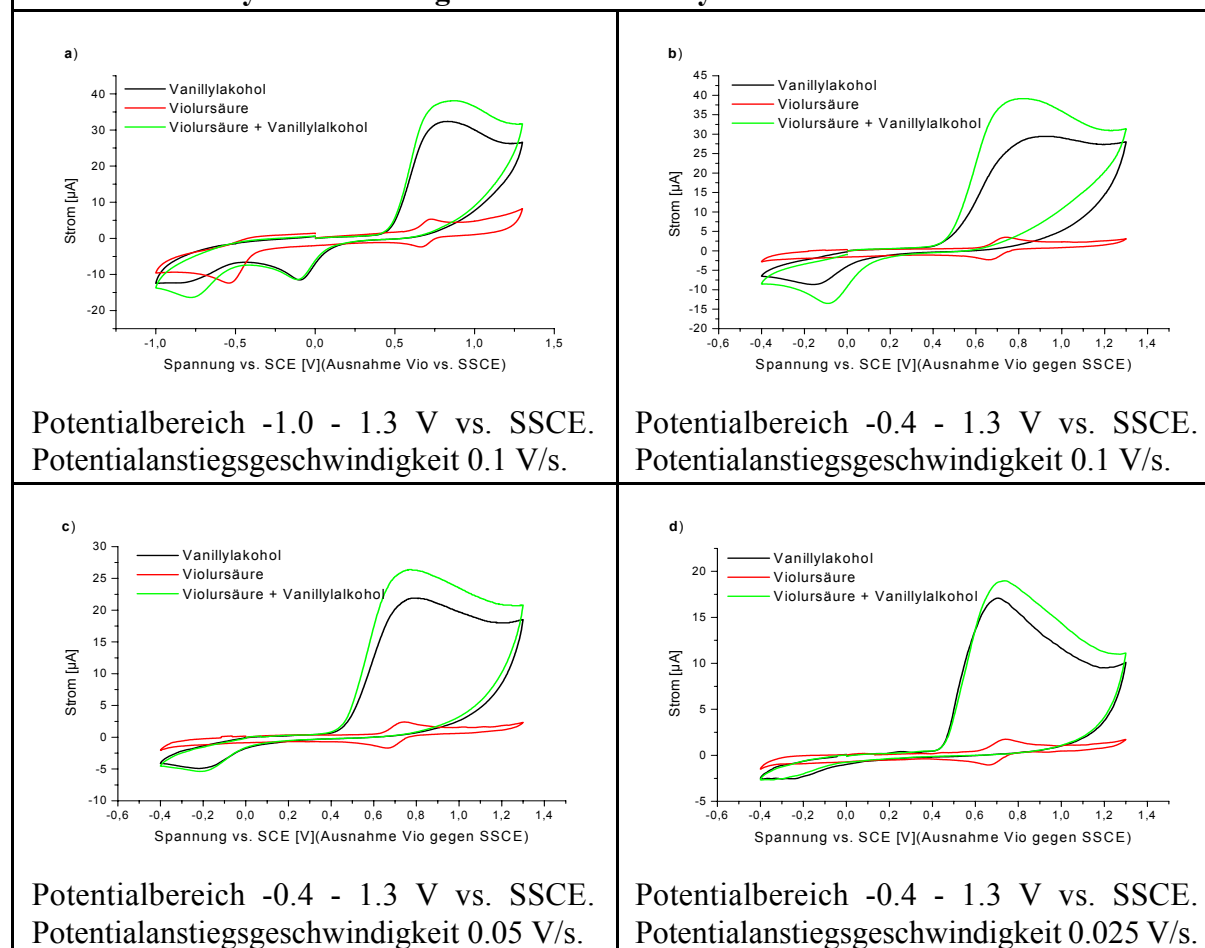
Die Überlagerungen der zyklischen Polarogramme von Vanillylalkohol sowie dem Mediator Violursäure und der Kombination aus beiden bei verschiedenen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten sind in den Abbildungen 48a bis 48d zu sehen. Bei den Reinsubstanzmessungen ist das reversible Redoxsystem von Violursäure mit einem Standardpotential von 0.7 V vs. SSCE (gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode) zu erkennen. Vanillylalkohol zeigt als Reinsubstanz einen breiten Oxidationsstrom beginnend bei ca. 1.0 V vs. SSCE. Durch Mediatorzugabe ändert sich das Erscheinungsbild des Cyclovoltammogramms grundlegend. Der Oxidationspeak des Vanillylalkohols zeigt eine kathodische Verschiebung, sowie eine starke Verbreiterung und eine kleine Schulterstruktur. Der Oxidationsstrom ist gegenüber den Reinsubstanzmessungen erhöht. Diese Erhöhung ist größer als die Summe der Stromstärken beider getrennt gemessener Substanzen. Beim Zurückfahren des Potentials zeigt das Fehlen des Violursäureradikal-Reduktions-signals an, dass keinerlei aktivierte Violursäure mehr in der Lösung vorhanden ist.

Die Erhöhung der oxidativen Stromstärke ist dem katalytischen Effekt der Violursäure zuzuschreiben. Der katalytische Effekt [78] entsteht durch die heterogene Oxidation der Violursäure zum dem Nitroxyl-Radikal gefolgt von einer homogenen Reaktion mit dem Vanillylalkohol unter Regeneration der Violursäure, welche für einen weiteren heterogenen Oxidations-

schritt zur Verfügung steht. Durch diesen Effekt verarmt die Lösung in Elektrodennähe im Idealfall nicht an Violursäure und es sollte sich ein konstanter Grenzstrom einstellen. In unserem Fall ist der katalytische Effekt geringer als erwartet, d.h. das scheinbar nicht alle Violursäureradikale nach der Oxidation des Substrats direkt zur Violursäure reduziert werden. Wenn man an die Regenerationsraten von Violursäure bei den RDE-Voltammogrammen zurückdenkt, und das um Potenzen kürzere Zeitfenster der CV-Messungen berücksichtigt, ist das Ergebnis vernünftig und war zu erwarten.

Theoretisch ist es unter der Voraussetzung, dass die heterogene Elektronentransferreaktion schnell (diffusionskontrolliert) ist und ein Überschuss an Substrat vorliegt, so dass es zu einer vollständigen Reduktion des Radikals kommt möglich, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zwischen dem Violursäureradikal und dem Substrat Vanillylalkohol anhand des katalytischen Stroms zu bestimmen [79,58].

Abb. 48 Cyclovoltammogramme von Vanillylalkohol und Violursäure:



Dieses ist bei uns nicht möglich, da die Oxidationspotentiale zwischen Violursäure und Vanillylalkohol überlagert sind, so dass neben der katalytischen Wirkung auch heterogene Substrat-oxidation stattfindet. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind dementsprechend nur qualitativ mit Hilfe von Vergleichsmessungen auswertbar, da sich das System infolge seiner Komplexität (Elektrodendeaktivierung durch Bildung einer Monoschicht, sowie Überlagerung der Stromkurven der Substrate) einer quantitativen, mathematischen Beschreibung entzieht. Die

Potential-Strom Kurve zeigt zudem keine Ausbildung eines konstanten Grenzstroms, sondern einen stark verbreiterten Peak. Diese Peakausbildung ist unabhängig von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit, wie Abb. 49 entnommen werden kann. Dies kann durch die Abnahme der Violursäurekonzentration in Elektrodennähe und die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten verursacht werden, was dem Normalfall der Entstehung von Maxima und Minima in stationären cyclovoltametrischen Experimenten entspricht. Dies würde bedeuten, dass nur ein Teil der Violursäureradikale unter sofortiger Regenerierung der Violursäure (katalytischer Effekt) reagiert. Ein gewisser Anteil bildet aber in diesem Fall eine zumindest in der Zeitskala des CV- Experiments metastabile Verbindung mit dem Vanillylalkohol, was das Absinken der Stromstärke erklärt. Das Absinken der Stromstärke wird wahrscheinlich auch durch eine gewisse Deaktivierung der Elektrode infolge der Ausbildung von Monoschichten verursacht. Beide Effekte tragen wahrscheinlich zum Aussehen der abgebildeten Cyclovoltammogramme bei. Die Reaktion zwischen dem Violursäureradikal und dem Vanillylalkohol (im großen Überschuss) verläuft sehr schnell wie Abb. 50 entnommen werden kann und aus den ESR-Messungen schon bekannt ist. Die Potentialanstiegsgeschwindigkeit wurde bis zum systembedingten Maximum erhöht, mit der Absicht die entstandenen Violursäureradikale an der Elektrode zu reduzieren (erscheinen eines Reduktionspeaks) bevor die Reaktion mit dem Substrat abläuft. Bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 20 V/s beträgt die Zeitspanne zwischen Oxidationspotential und Reduktionspotential 30 ms. Innerhalb dieser Zeit sind keine Violursäureradikale, welche einen Reduktionsstrom auslösen würden, mehr zu detektieren.

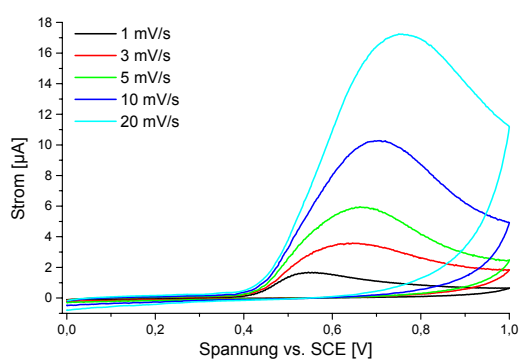


Abb. 49 Violursäure 0.2 mM und Vanillylalkohol 3.30 mM in Acetatpuffer pH 4.5.

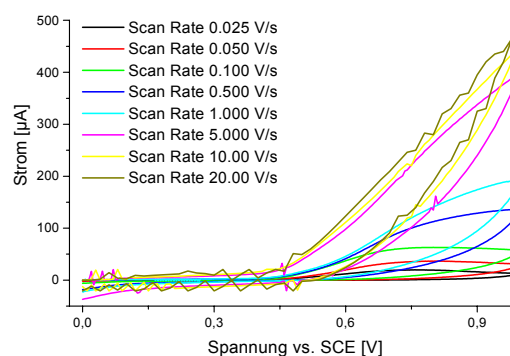


Abb. 50 Violursäure 0.2 mM und Vanillylalkohol 4.13 mM in Acetatpuffer pH 4.5.

4.5.2.2 Guajacol

Bei den Untersuchungen einer weiteren typischen Ligninmodells-substanz der Phenolkategorie, dem Guajacol, sind prinzipiell die gleichen Effekte wie bei Vanillylalkohol zu beobachten [80]. Es zeigt sich wiederum das Auftreten eines katalytischen Stroms, eine Belegung der Elektrode, sowie eine sehr schnelle Reaktion zwischen dem Violursäureradikal und Guajacol. Das Oxidationssignal erscheint sehr breit, fast schon grenzstromartig (Abb. 54) bei ca. 0.6 V vs. SCE und ist irreversibel. Vom phänomenologischen Gesichtspunkt würde dies einem katalytischen Vorgang entsprechen, welcher einer Verarmung an reduziertem Substrat in Elektrodennähe entgegenwirkt. Da sich diese Peakform auch ohne die Anwesenheit von Violursäure ergibt und das Redoxsystem keine Reversibilität aufweist ist dieser Grund auszuschließen. Vielmehr muss infolge der Ausbildung einer Monoschicht auf der Elektrode von einem zum Diffusionsstrom additiven Anteil an kapazitivem Strom ausgegangen werden, da sich das System Elektrode - Adsorptionsschicht als Kondensator beschreiben lässt. Der kapazitive Strom zum Aufladen des Kondensators kann den Abfall des Diffusionsstroms kompensieren. Die Adsorption beeinflusst die Diffusionsstromstärke zu Beginn des Oxidationspeaks kaum, wie der linearen Abhängigkeit zwischen der Anodenstromstärke und der Quadratwurzel der Potentialanstiegsgeschwindigkeit entnommen werden kann (Abb. 51). Bei sehr kleinen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten kann aufgrund der unten dargestellten Abhängigkeit zwischen diffusionslimitiertem Faradayschem Strom und kapazitivem Strom der kapazitive Effekt vermindert werden (Abb. 52), was gleichzeitig als Beweis für den kapazitiven Strom als Ursache der ausbleibenden Peakbildung angesehen werden kann.

$$\frac{I_{\text{Faraday}}}{I_{\text{Kapazitiv}}} = \frac{1}{\sqrt{v}} \quad v = \text{Potentialanstiegsgeschwindigkeit}$$

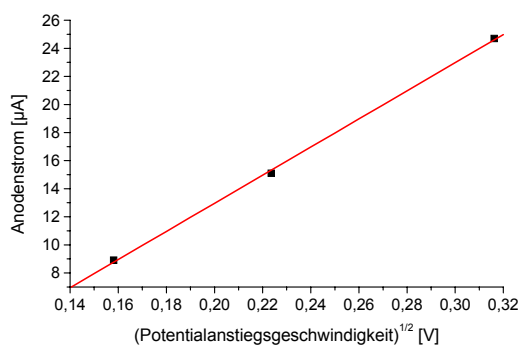


Abb. 51 Auftragung des Anodenstroms in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit.

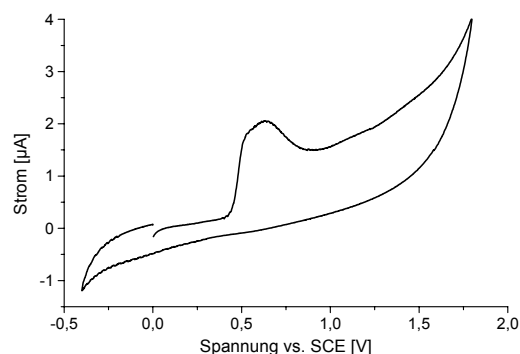


Abb. 52 Cyclovoltammogramm von Guajacol mit 3 mV/s, dadurch minimierter kapazitiver Strom.

Im Cyclovoltammogramm mit erweitertem Potentialbereich (Abb. 53) ist ein weiterer Peak bei 1.43 V zu sehen. Die Ursache für diesen Peak ist wahrscheinlich die zu erwartende Oxidation der adsorbierten Spezies. Die Struktur der Adsorptionsschicht ist nicht bekannt und macht eine quantitative Auswertung der Cyclovoltammogramme unmöglich.

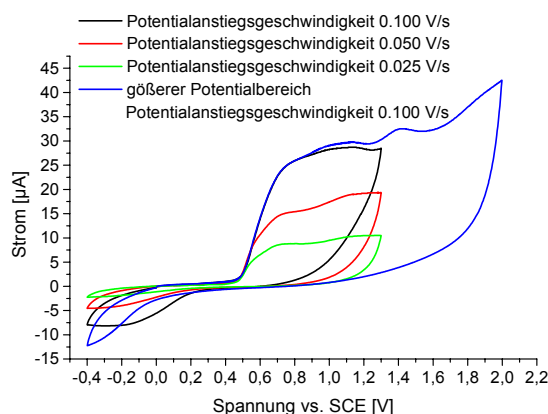
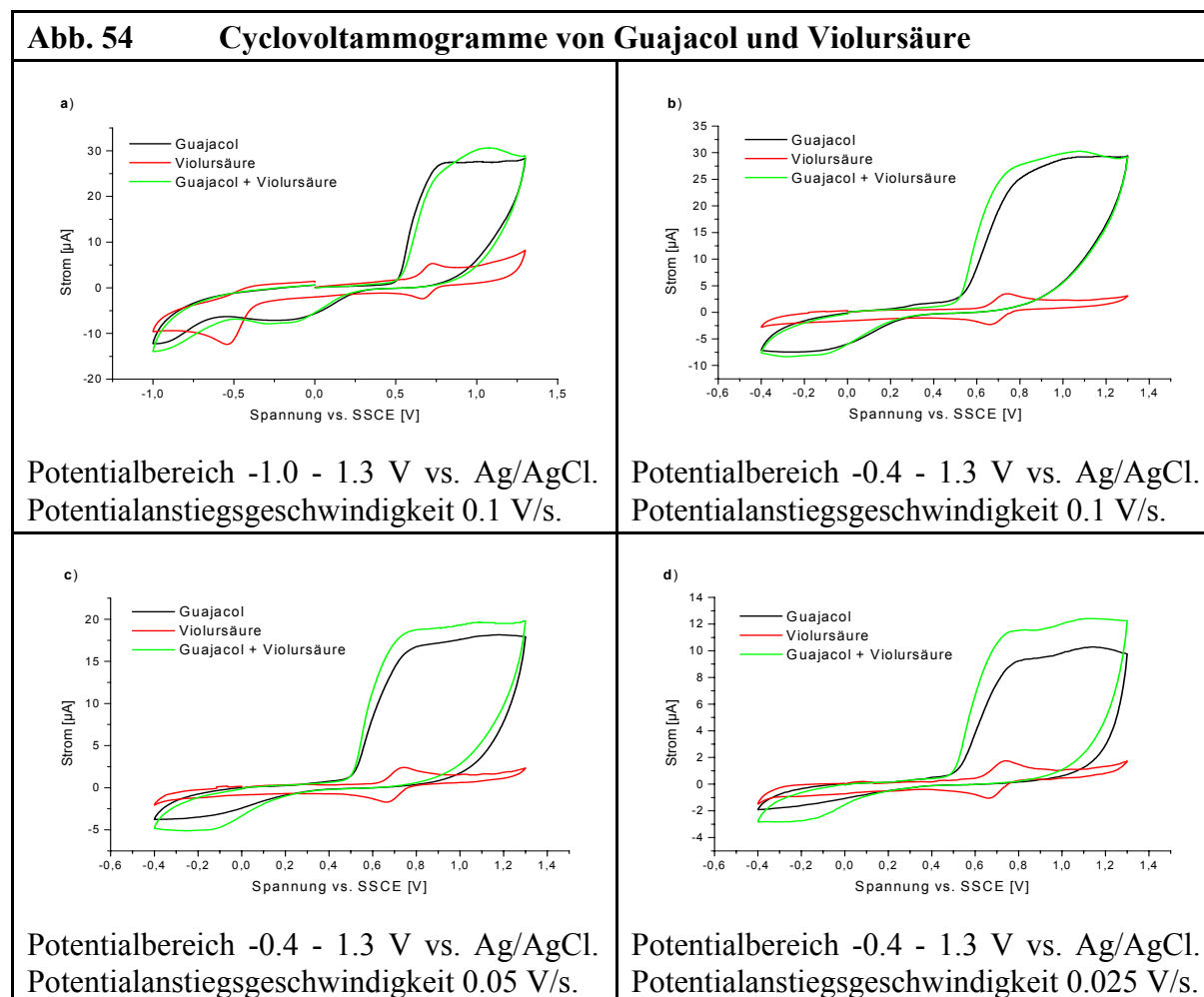


Abb. 53 Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit und Potentialbereichsvergrößerung.

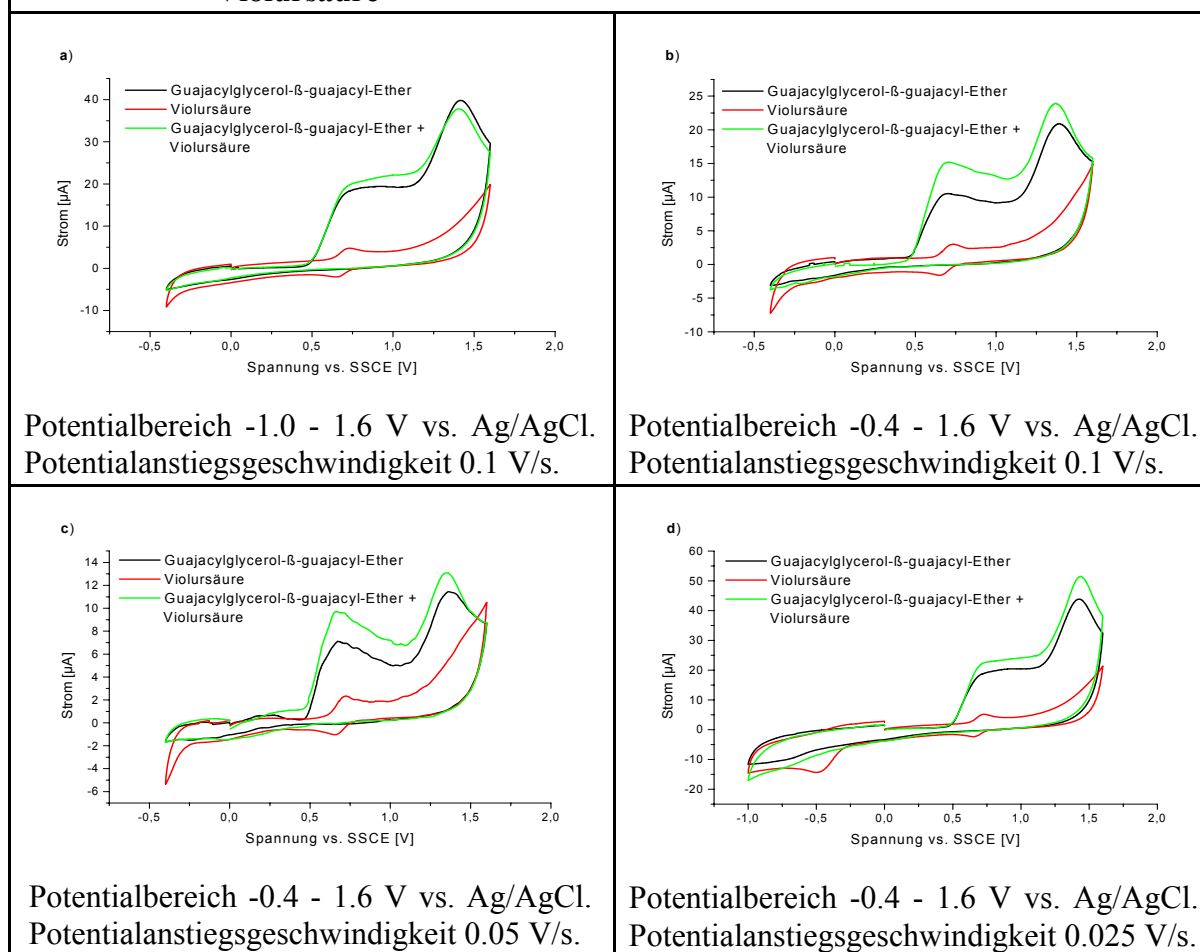
Bei Anwesenheit von Violursäure (Abb. 54a-d) zeigt sich ein kleiner katalytischer Effekt, der aber im Vergleich zu dem Vanillylalkohol geringer erscheint.



Dies liegt an dem geringeren Oxidationspotential des Guajacol im Gegensatz zur Violursäure und der Blockierung der Elektrode. Eine Reaktion zwischen Violursäureradikalen und dem Substrat wird durch das Ausbleiben des Reduktionssignals signalisiert. Die Reaktion erfolgt ähnlich schnell wie bei Vanillylalkohol wie hier nicht abgebildete Versuche gezeigt haben. Eine weitere Strukturierung der Cyclovoltammogramme z.B. der Oxidationspeak einer neuen, elektrochemisch aktiven Spezies wie es das vermutete eins zu eins Addukt zwischen Guajacol und Violursäureradikalen darstellen könnte, wird aufgrund der durch oxidiertes Guajacol verursachten Monoschicht nicht beobachtet [77,80]. Das Problem der Elektrodendeaktivierung besteht mit allen phenolischen Substanzen und schränkt die Auswertbarkeit der Cyclovoltammogramme erheblich ein.

4.5.2.3 Guajacylglycerol- β -guajacol - Ether (GG-Ether)

Bei der nachfolgend beschriebenen Ligninmodellssubstanz handelt es sich um eine dimere Verbindung, die sich aus dem Guajacol- und dem Vanillin-Grundgerüst zusammensetzt. Das Molekül repräsentiert eine in der Ligninstruktur sehr häufig vorkommende Verbindung der Phenylpropaneinheiten, die sogenannte β -O-4-Bindung. Die Häufigkeit dieses Bindungstyps im Lignin wird in der Literatur zwischen 30 - 40 % angegeben. Die Struktur enthält zwei relativ einfach zu oxidierende Gruppen, nämlich die Phenol- und Benzylalkohol-Funktion sowie zwei durch eine Hydroxy- bzw. Alkylethergruppe und eine Methoxygruppe aktivierte Benzolringe. Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei Oxidationspeaks bei 0.7 und 1.4 V vs. SCE (Abb. 55a-d). Das erste Potential ist der phenolischen Hydroxygruppe, das Zweite der benzyllischen Hydroxygruppe zuzuschreiben. Bei heterogener Oxidation des GG-Ethers handelt es sich wie erwartet um eine irreversible Reaktion, wie aus dem Nichtvorhandensein eines Reduktionspeaks geschlossen werden kann. Wie bei allen phenolischen Substanzen erfolgt wieder eine Deaktivierung der Elektrode infolge von Adsorptionsschichten. Bei Anwesenheit von Violursäure ist wieder eine Erhöhung des anodischen Peakstroms zu erkennen, was durch den schon beschriebenen katalytischen Effekt der Violursäure verursacht wird. Das Fehlen des Reduktionspotentials (auch bei sehr schnellen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten) zeigt wiederum eine für die CV-Zeitachse schnelle Reaktion der Violursäureradikale mit dem Substrat. Auf eine graphische Darstellung wird wegen des Analogons zum Vanillylalkohol verzichtet. Es wird davon ausgegangen, dass die Violursäure primär fast ausschließlich mit den phenolischen Gruppen reagiert. Das haben die bei den ESR-Messungen schon gezeigten Reaktivitätsunterschiede zwischen phenolischen und aktivierten benzyllischen Gruppen gezeigt und wird durch die folgenden Cyclovoltammogramme von Ligninmodellssubstanzen mit ausschließlich benzyllischen Hydroxygruppen noch verdeutlicht.

Abb. 55 Cyclovoltammogramme von Guajacylglycerol- β -guajacol-Ether und Violursäure

4.5.3 Benzylalkoholische Ligninmodellssubstanzen

Das Oxidationspotential der Benzylalkoholfunktion liegt mit 1.5 V vs. SCE ca. 0.7 bis 0.8 Volt über dem der phenolischen Hydroxygruppen und damit ungefähr um den gleichen Betrag über dem der Violursäure. Vom rein thermodynamischem Standpunkt aus ist die Violursäure demnach nicht in der Lage diese Substanzen zu oxidieren. Die ESR-Untersuchungen haben allerdings ergeben, dass eine Oxidation von Veratrylalkohol durch Violursäureradikale stattfindet. Die treibende Kraft hinter diesen Reaktionen kann demnach nur die thermodynamische Stabilität der Produkte sein [58]. Inwieweit semistabile Verbindungen in den Reaktionsmechanismus verwickelt sind wird Bestand der Diskussion bei den LC-MS-Messungen sein. Bei den Cyclovoltammogrammen wird allerdings erwartet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Violursäure und benzylalkoholischen Ligninmodellssubstanzen um Potenzen geringer ist als mit den vorher diskutierten phenolischen Modellssubstanzen.

4.5.3.1 Veratrylalkohol (3,4-Dimethoxybenzylalkohol)

Bei Veratrylalkohol handelt es sich um die am meisten verwendete monomere Ligninmodells-substanz. Die beiden in meta- und para-Stellung befindlichen Methoxygruppen üben einen +M-Effekt auf den Benzolring aus, der diesen aktiviert, was durch mesomere Effekte auch die Oxidation der Alkoholfunktion erleichtert. Die in nativem Lignin vorhandenen benzyllischen Alkoholfunktionen sind ebenfalls oftmals durch eine, zwei oder sogar drei Methoxyeinheiten aktiviert, je nachdem ob es sich um eine p-Hydroxyphenyl, Guajacyl oder Syringyl Strukturuntereinheit handelt. Diese Eigenschaft und die Käuflichkeit machen Veratrylalkohol als Ligninmodells-substanz so beliebt. Durch die Löslichkeit des flüssigen Veratrylalkohols unterscheidet er sich jedoch maßgeblich von nativem Lignin, was die schon erwähnte Diskussion über die Vergleichsmöglichkeiten zwischen beiden Systemen hervorruft. Der Oxidationspeak ist im Cyclovoltammogramm bei 1.5 V vs. SCE lokalisiert. Analog zu den phenolischen Substanzen ist das heterogene Redoxsystem irreversibel. Im Gegensatz zu den phenolischen Substanzen deaktiviert Veratrylalkohol die Anode nur sehr wenig (Abb. 56), d.h. es kommt nicht oder nur in sehr geringem Maße zur Ausbildung von Monoschichten.

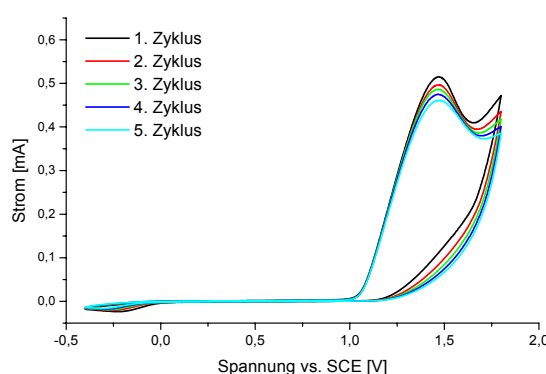
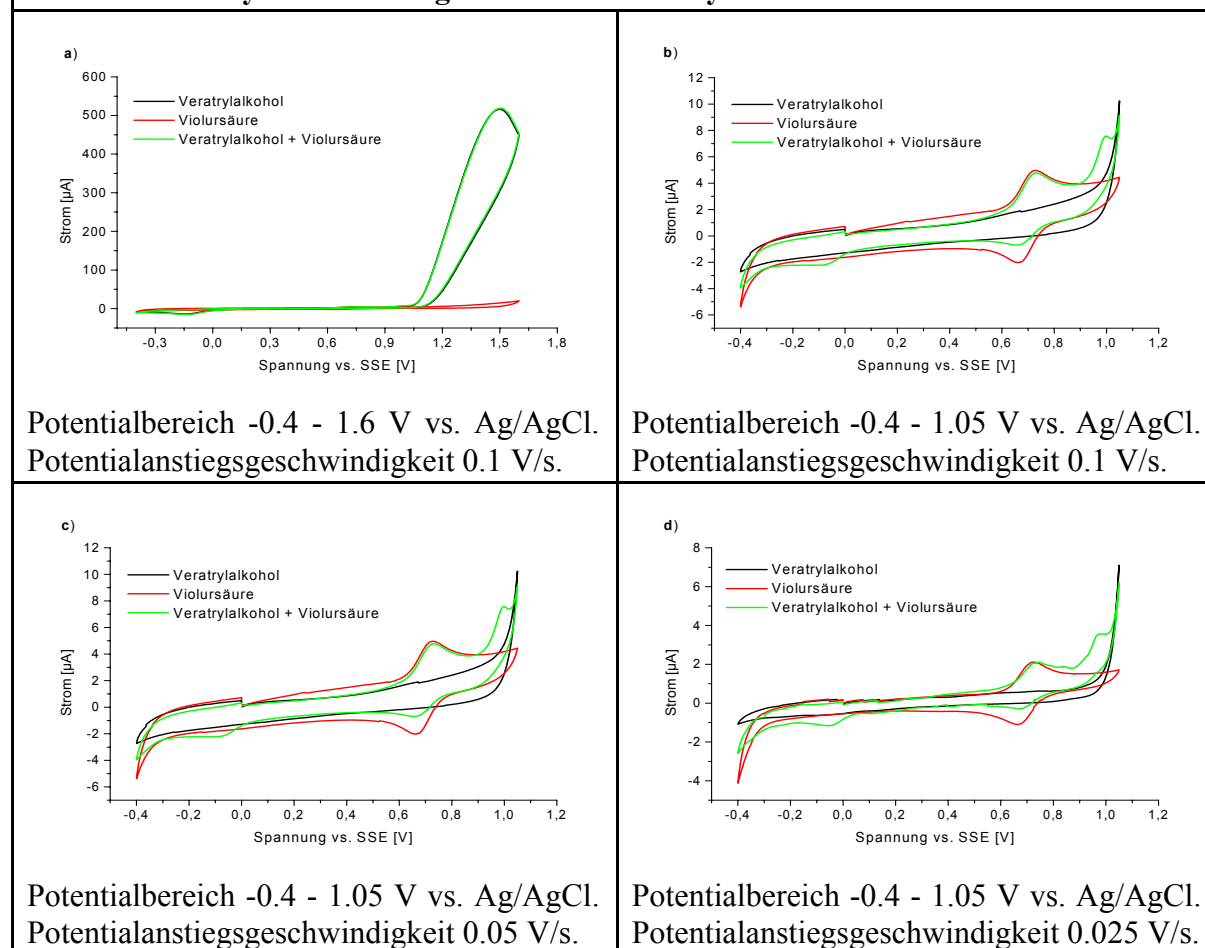


Abb. 56 Mehrzyklenmessung von Veratrylalkohol. Potentialbereich -0.4 bis 1.8 V vs. SCE Potentialanstiegsgeschwindigkeit 0.1 V/s.

Der katalytische Effekt bei Anwesenheit von Violursäure im System ist nur sehr gering ausgeprägt, wie Abb. 57 a-d zu entnehmen ist. Dies deutet auf eine sehr geringe oder eine in der CV-Zeitskala irreversible Reaktion zwischen dem Violursäureradikal und dem Veratrylalkohol hin. Die ESR-Messungen haben gezeigt, dass die Reaktion mit einem Überschuss von Veratrylalkohol in einem Zeitfenster von 4-5 Minuten abläuft. In Abb. 57 b-d ist bei 1.0 V vs. SSCE ein neues Oxidationssignal zu erkennen, welches nur in der Mischung beider Substanzen auftaucht. Dies deutet auf eine Reaktion zwischen Veratrylalkohol und Violursäureradikalen hin, woraus ein neues Produkt oder Reaktionsintermediat entsteht, welches zumindest in der CV-Zeitskala stabil ist. Die Entstehung dieses Produkts wurde anhand der RDE-Voltammogramme vermutet und konnte nun bestätigt werden. Auch die deutliche Abnahme des Reduktionspeaks der Violursäure im Gegensatz zur Reinsubstanz-Messung zeigt eine Abreaktion von Violursäureradikalen. Bei einem Potential von -0.1 V vs. SSCE ist im rückwärtigen Scan ebenfalls ein neues

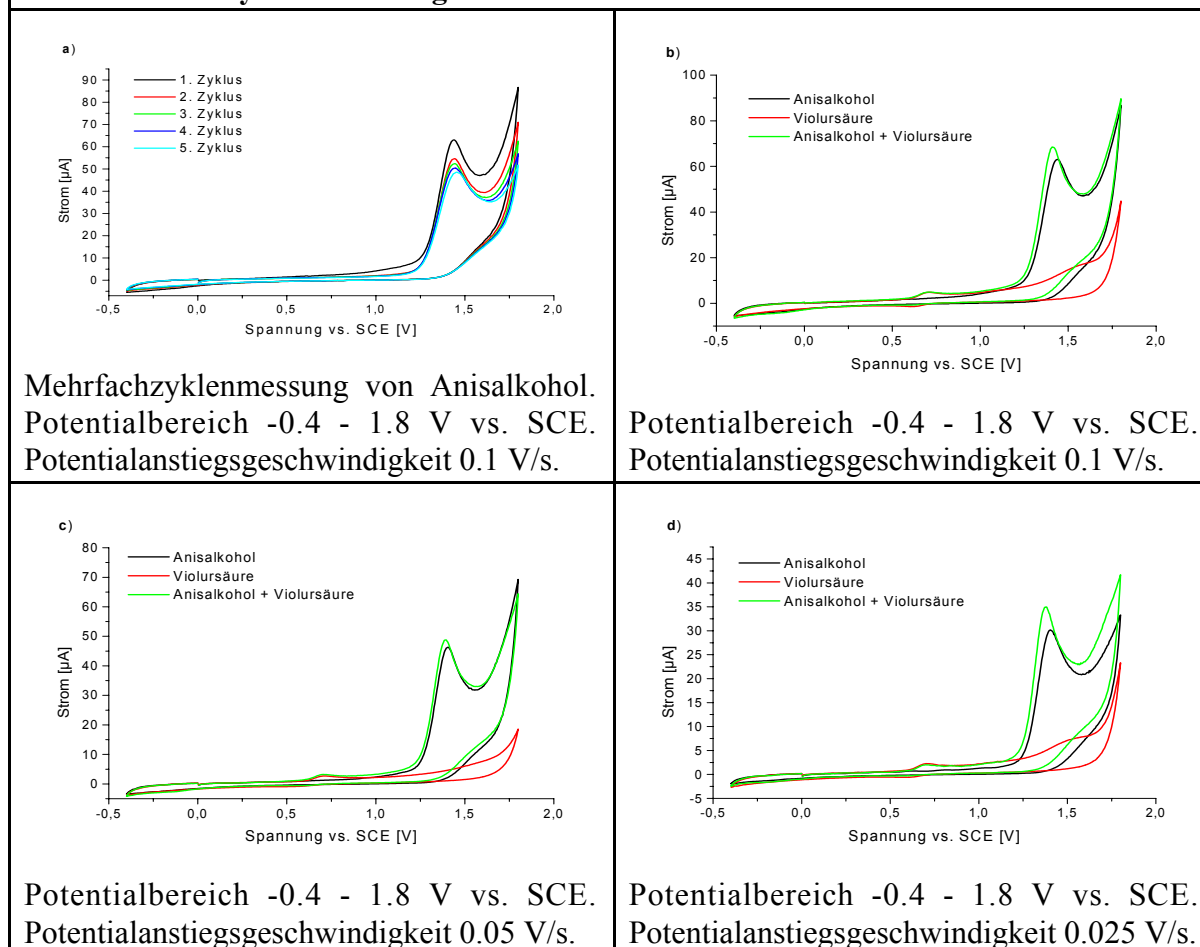
dikalen. Bei einem Potential von -0.1 V vs. SSCE ist im rückwärtigen Scan ebenfalls ein neues reduktives Signal zu erkennen, das eine irreversible Reduktion anzeigt oder das korrespondierende Reduktionssignal zu dem Oxidationspeak bei 1.0 V vs. SSCE mit einer extremen Peakseparation darstellt.

Abb. 57 Cyclovoltammogramme von Veratrylalkohol und Violursäure



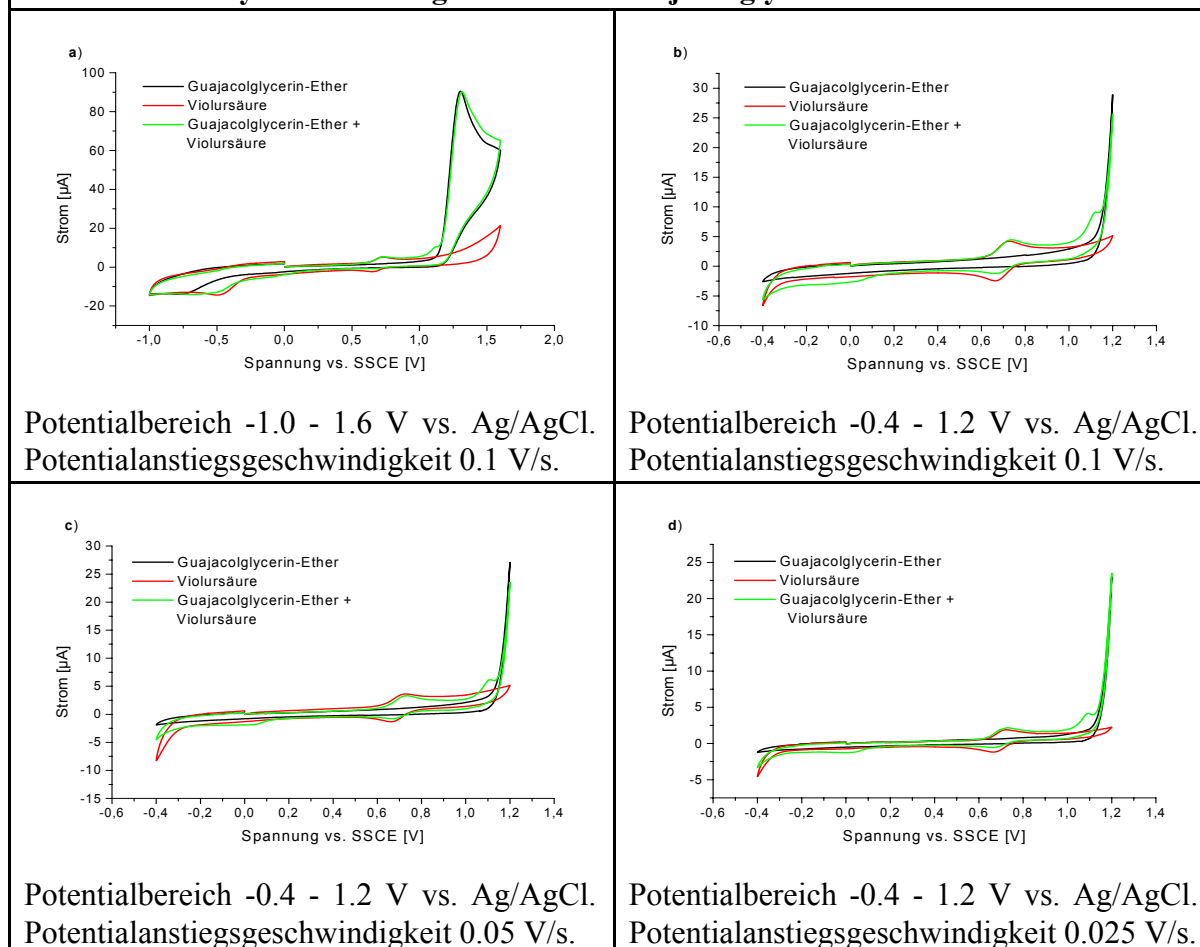
4.5.3.2 Anisalkohol

Das elektrochemische Verhalten von Anisalkohol ähnelt erwartungsgemäß dem des Veratrylalkohols. Wie Abb. 58a zu entnehmen ist, wird die Arbeitsanode nur geringfügig deaktiviert. Das Oxidationspotential der Alkoholfunktion liegt bei 1.4 bis 1.5 V vs. SCE. Die Cyclovoltammogramme zeigen einen sehr geringen katalytischen Strom, der im Rahmen der Messgenauigkeit angesiedelt ist (Abb. 58 c-d). Das Erscheinen neuer Signale infolge der Mischung von Violursäure und Anisalkohol kann nicht beobachtet werden. Eine Unterschied des Reduktionsstroms der Violursäure in der Mischung, im Gegensatz zur Reinsubstanzmessung, ist nur in der Vergrößerung erkennbar und liegt im Bereich der Messtoleranz. Dies bestätigt die schon aus den ESR Messungen bekannte langsame Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Violursäureradikalen und Anisalkohol. Unbekannte Signale wie beim Veratrylalkohol, welche auf das Entstehen einer neuen Verbindung hindeuten sind auch bei einer langsamen Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 25 mV/s nicht sichtbar.

Abb. 58 Cyclovoltammogramme von Anisalkohol und Violursäure

4.5.3.3 Guajacolglycerinether

Guajacolglycerinether ist eine Modells substanz, die formal durch Veretherung von Glycerin mit Guajacol entstanden ist. Die Substanz zeigt ein Oxidationspotential bei 1.3 V vs. SSCE welches den beiden verbliebenen Hydroxygruppen der Glycerineinheit zugeschrieben wird (Abb. 59a). Die Deaktivierung der Elektrode ist vergleichbar mit den oben beschriebenen Modells substanz der gleichen Gruppe. Die Substanz zeigt in ihrem elektrochemischen Verhalten eine auffallende Ähnlichkeit zu Veratrylalkohol. Ein katalytischer Strom bei Aufnahme eines Cyclovoltammogramms unter Anwesenheit von Violursäure ist nicht auszumachen was die schon bei Veratrylalkohol beschriebenen Ursachen haben kann. Das Erscheinen eines neuen Oxidationspeaks bei 1.1 V vs. SSCE (Abb. 59c-d) und die deutlichen Abnahme des Violursäurereduktionsstroms zeugen von einer Reaktion zwischen Violursäureradikalen und dem Guajacolglycerinether und der Entstehung einer neuen Substanz. Ein vorher nicht vorhandener Reduktionspeak wie bei den Cyclovoltammogrammen von Veratrylalkohol mit Violursäure wird dagegen nicht beobachtet. Vom Erscheinungsbild der Cyclovoltammogramme und dem Vergleich mit den Veratrylalkohol umsetzungen wird von einem ähnlichen Reaktionsmechanismus, jedoch wesentlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ausgegangen.

Abb. 59 Cyclovoltammogramme von Guajakolglycerinether und Violursäure

4.5.4 Allgemeine benzylalkoholische Substanzen

Wie eingehend erwähnt zählen die Moleküle der dritten Gruppe nicht mehr zu den Ligninmodellssubstanzen, da methylierte aromatische Einheiten im Lignin nicht vorhanden sind. Da sie strukturell eine gewisse Verwandtschaft zu den Modellssubstanzen zeigen, und auch in einem umfassenderen Bereich das Oxidationspotential von Violursäureradikalen betrachtet wird, wurden diese Substanzen in die Untersuchungen miteinbezogen. Während Methoxygruppen den aromatischen Ring durch einen positiven mesomeren Effekt aktivieren, geschieht dies bei den nun betrachteten Molekülen in einem wesentlich geringeren Umfang durch einen positiven induktiven Effekt der Methylsubstituenten. Dementsprechend hoch liegt auch das Oxidationspotential, nämlich bei 1.9 bis 2.2 V vs. SCE. Dies bedeutet, dass bei den CV-Messungen schon eine beachtliche Menge an Wasseroxidation neben der Substratoxidation stattfindet. Trotzdem zeigen die Substanzen zum Teil definierte Oxidationspotentiale, was aber bei den einzelnen Molekülen näher diskutiert wird. Bemerkenswert ist allerdings, dass die methylierten Verbindungen der Gruppe 3 analog zu den phenolischen Verbindungen eine starke Deaktivierung der Elektrode, d.h. eine Filmbildung zeigen (Abb. 60a und Abb. 61a). Die Gründe für dieses Verhalten sind nicht bekannt und wurden auch nicht näher untersucht, da dies die Zielsetzung dieser Arbeit nicht trifft.

4.5.4.1 Benzylalkohol

Benzylalkohol zeigt ein Oxidationssignal bei 2.3 V vs. SCE. cyclovoltammetrische Messungen in wässrigem Medium unter Verwendung von Graphitelektroden sind bis zu so hohen Potentialbereichen normalerweise nicht möglich, da bereits ab 1.3 V vs. SCE die Wasserelektrolyse einsetzt. Das trotzdem ein Oxidationssignal detektiert werden kann liegt an der schon vorne erwähnten Deaktivierung der Elektrode durch Adsorptionsschichten. Diese Schicht erhöht den Widerstand zwischen Elektrode und Elektrolyt, so dass nur wenig Faradayscher Strom, welcher zu einem Stoffumsatz führt, fließen kann. Die Messungen mit den Substanzen der Gruppe 3 befinden sich im Grenzbereich, in dem Cyclovoltammogramme noch reproduzierbare und interpretierbare Ergebnisse liefern. Aus diesem Grund wurden nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Der Grund, dass diese Gruppe überhaupt mit untersucht wurde, ist derselbe wie bei den ESR-Messungen dieser Substanzen. Es sollten die Reaktion von Violursäureradikalen etwas über das Ligninmodells-substanzsystem hinaus untersucht werden, zudem zeigt es wie selektiv die Radikale nur mit den in der Pulpe befindlichen Strukturen reagieren.

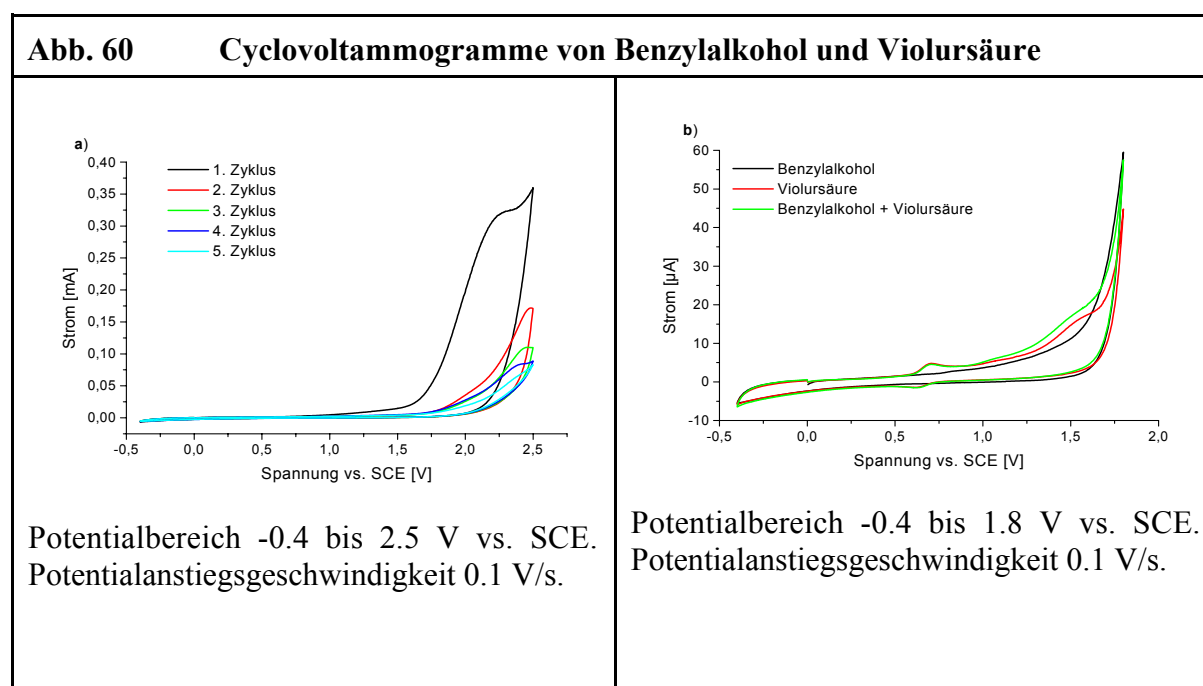
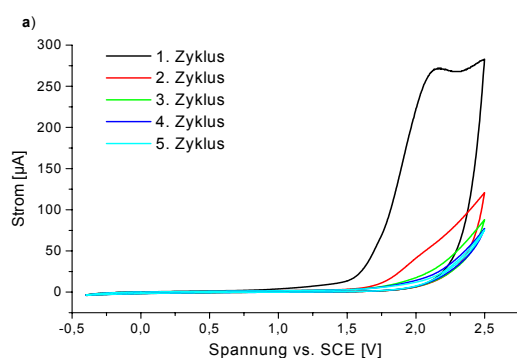


Abbildung 25a zeigt wieder eine Deaktivierung der Elektrode während der Elektrolyse von Benzylalkohol analog zu phenolischen Substanzen. Im ersten Zyklus ist ein Oxidationspeak bzw. eine Schulterstruktur bei 2.3 V vs. SCE zu sehen, in weiteren Zyklen ist der Stromfluss merklich geringer und zeigt nur noch die einsetzende Elektrolyse des Lösungsmittels. In Abb. 25b ist Violursäure im System anwesend. Das Oxidations- und Reduktionssignal der Violursäure zeigen gegenüber der Reinsubstanz keine Veränderung, so dass von keiner innerhalb der CV-Zeitskala mit merklichem Umsatz ablaufenden Reaktion zwischen den Substanzen ausgegangen werden kann. Der Peak bei 1.6 V vs. SCE in den Messungen mit Violursäure wird der Oxidation von Violursäureiminoxidradikal zu 5-Nitrobarbitursäure zugeschrieben.

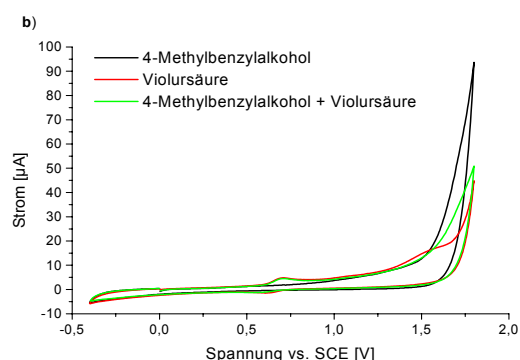
4.5.4.2 4-Methylbenzylalkohol

Das Oxidationspotential des 4-Methylbenzylalkohols liegt mit 2.1 bis 2.2 V vs. SCE erwartungsgemäß hoch. Wenn man es mit Anisalkohol vergleicht, bewirkt der +M-Effekt der Methoxygruppe gegenüber dem geringen +I-Effekt der Methylgruppe eine Verringerung des Oxidationspotentials um 0.7 V. Im Vergleich zum Benzylalkohol bewirkt die Methylgruppe eine Verringerung des Oxidationspotentials um ca. 0.1 bis 0.2 V. Wie eingehend schon erwähnt, wird die Arbeitselektrode infolge der Ausbildung von Polymerschichten deaktiviert (Abb. 61a). In Abb. 61b ist die cyclovoltammetrische Messung von Benzylalkohol bei Anwesenheit von Violursäure dargestellt. Eine gegenseitige Beeinflussung der Redoxsysteme, welches auf eine Reaktion schließen würde, ist nicht zu erkennen. Bei 1.6 V vs. SCE ist wieder die Oxidation zu 5-Nitrobarbitursäure zu sehen.

Abb. 61 Cyclovoltammogramme von 4-Methylbenzylalkohol und Violursäure



Deaktivierung der Elektrode durch 4-Methylbenzylalkohol. Potentialbereich -0.4 bis 2.5 V vs. SCE. Potentialanstiegsgeschwindigkeit 0.1 V/s.

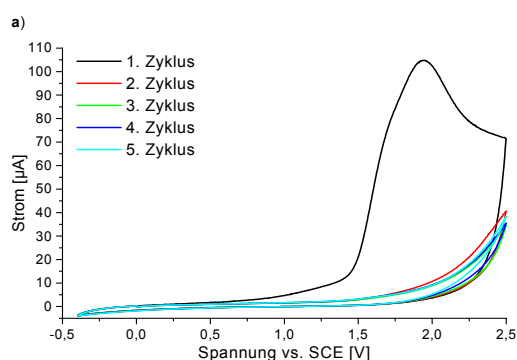


Potentialbereich -0.4 bis 1.8 V vs. SCE. Potentialanstiegsgeschwindigkeit 0.1 V/s.

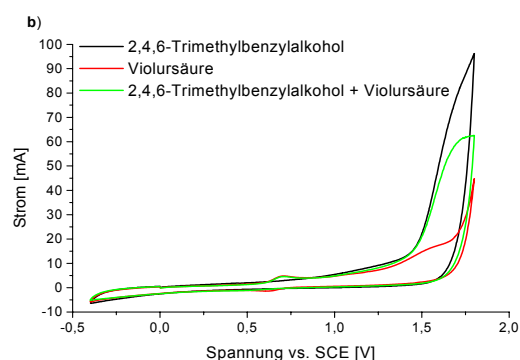
4.5.4.3 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol

Das elektrochemische Verhalten von 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol ähnelt erwartungsgemäß dem des 4-Methylbenzylalkohols. Wie in Abb. 62a zu sehen ist, bildet sich eine Adsorptionsschicht auf der Arbeitselektrode aus, die durch mechanisches Durchmischen nicht zu entfernen ist. Durch den +I-Effekt der drei Methylgruppen wird das Oxidationspotential um ca. 0.2 V auf 1.9 V vs. SCE erniedrigt. Die überlagerten Cyclovoltammogramme in Abb. 62b zeigen, dass beim rückwärtigen Scan kein Reduktionspeak von Violursäureradikalen zu Violursäure mehr vorhanden ist. Dieser Effekt wird nicht als eine Reaktion gewertet, sondern als Abschirmung der Elektrode durch die entstandene Substrat-Polymerschicht.

Abb. 62 Cyclovoltammogramme von 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol und Violursäure



Deaktivierung der Elektrode durch 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol. Potentialbereich 0.4 bis 2.5 V vs. SCE. Potentialanstiegsgeschwindigkeit 0.1 V/s; 5 Zyklen.



Potentialbereich -0.4 bis 1.8 V vs. SCE. Potentialanstiegsgeschwindigkeit 0.1 V/s.

5 LC-MS-UNTERSUCHUNGEN DER REAKTIONSLÖSUNG VON MEDIATOREN MIT LIGNINMODELLSUBSTANZEN

5.1 SUBSTRAT-UND MEDIATORVERHALTEN BEI DER LC-MS-MESSUNG

5.1.1 Chromatographische Auftrennung der Mediatoren und deren Nebenprodukte

Zur chromatographischen Trennung wurde eine RP18 „reversed phase“ Nucleosil-Säule der Firma Bischoff verwendet. Die Säule hatte eine Länge von 250 mm und einen Durchmesser von 2 mm. Die mittlere Korngröße des verwendeten Säulenmaterials betrug 5 μm . Als Laufmittel wurde 0.5 %ige wässrige Ameisensäure, Methanol mit einem 10 %igen Wasseranteil und ebenfalls 0.5 % Ameisensäure benutzt [81,82]. Das verwendete Wasser stammte aus einer Millipore-Wasseraufbereitungsanlage für analytische Zwecke, das Methanol von der Firma Acros mit dem Reinheitsgrad „gradient grade“. Die Ameisensäure hat den Reinheitsgrad für HPLC-Anwendungen und stammt von der Firma Riedel-de Haen.

Zur Trennung wurde mit einer Gradienten-Methode mit der Laufzeit von 60 min und einer Flußrate von 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ gearbeitet. Der verwendete Gradient ist Abb. 63 zu entnehmen.

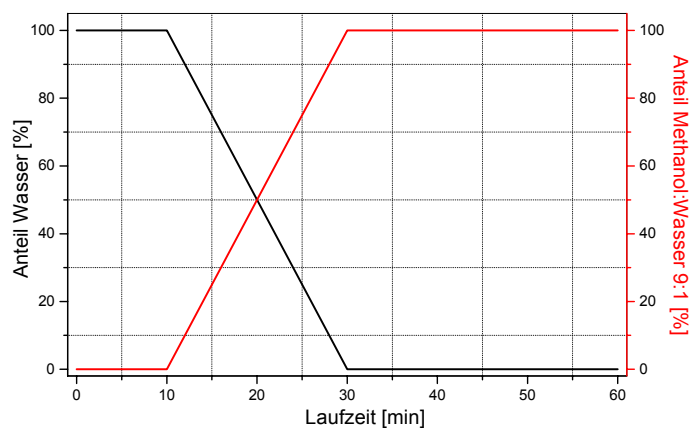


Abb. 63 HPLC-Gradient der LC-MS Messungen

5.1.2 Mediatorsignale in der LC-MS-Analyse

Die gewählte Methode erlaubt im Fall von Violursäure als Mediator eine strenge Separation der Violursäureprodukte von den verwendeten Ligninmodellsubstanzen. Sämtliche Mediatorprodukte wie Alloxan, 5-Nitrobarbitursäure, Parabansäure, Oxalursäure und Violursäure selber weisen Retentionszeiten unter 10 min auf. Als Nebenprodukt tritt bei den Messungen in detektierbaren Mengen jedoch nur 5-Nitrobarbitursäure auf (Abb. 64). Die Produkte sind im positiven Ionisierungsmodus (Addition von H^+ , Oxidation) kaum sichtbar und nur im negativen Modus (Abstraktion von H^+ , Reduktion) zu detektieren. Bei den Reaktionen mit Violursäure

werden während der ersten 12 min Laufzeit drei Signale gemessen (Tab. 9). Das erste Signal ist ein Cluster aus Natriumionen und Ameisensäure [83]. Die Natriumionen stammen aus dem Acetattpuffer der Proben, die Ameisensäure aus dem Laufmittel. Das zweite Signal (RT 6.8 min) ist 5-Nitrobarbitursäure (NBSr) (Abb. 65) als Nebenprodukt der Elektrolyse, das dritte Signal Violursäure (Abb. 66). Infolge der Methylierung der Aminogruppen verschiebt sich die Retentionszeit der Dimethylviolursäure erheblich in den unpolaren Bereich sprich, zu längeren Retentionszeiten. Dimethylviolursäure (DMVio) wird erst bei einer Retentionszeit von 25.7 min eluiert, Dimethylnitrobarbitursäure (DMNBSr) bei 24.6 min.

Tab. 9 Mediator und Mediatorabbauprodukte bei der LC-MS-Analyse, neg. Ionisierungsmodus		
Retentionszeit (RT) [min]	m/z	Substanz
4.8	113, 181*, 249, 317, 385	$[(\text{HCOONa})_{1-5}\text{HCOO}]^-$
7.5	172*, 240, 308, 376, 367, 435	$[\text{NBSr}]^-$, $[(\text{NBSr})(\text{HCOONa})_{1-3}]^-$, $[(\text{NBSr})(\text{NBSrNa})]^-$, $[(\text{NBSr})(\text{NBSrNa})(\text{HCOONa})]^-$
9.2	156*, 224	$[\text{Vio}]^-$, $[(\text{Vio})(\text{HCOONa})]^-$
24.6	200*, 268, 423, 491	$[\text{DMNBSr}]^-$, $[(\text{DMNBSr})(\text{HCOONa})]^-$, $[(\text{DMNBSr})(\text{DMNBSrNa})]^-$, $[(\text{DMNBSr})(\text{DMNBSrNa})(\text{HCOONa})]^-$
25.7	184*, 391, 459	$[\text{DMVio}]^-$, $[(\text{DMVio})(\text{DMVioNa})]^-$, $[(\text{DMVio})(\text{DMVioNa})(\text{HCOONa})]^-$

* Intensivstes Massensignal

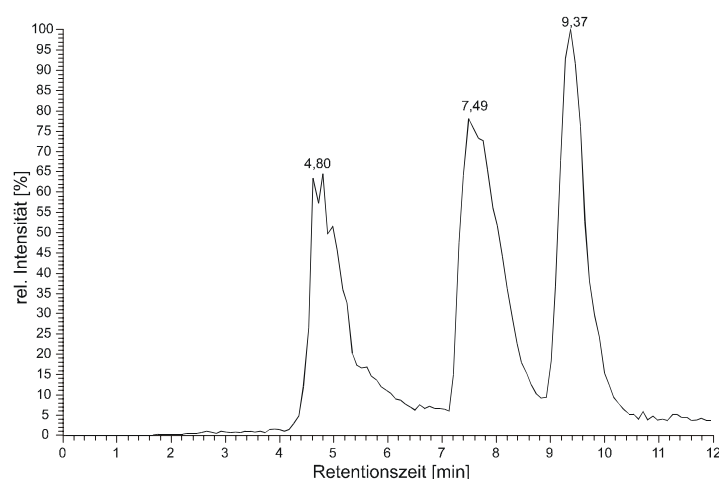


Abb. 64 Ionenstrom (TIC total ion count) in Abhängigkeit von der Retentionszeit der Violursäureabbauprodukte im negativen Ionisierungsmodus.

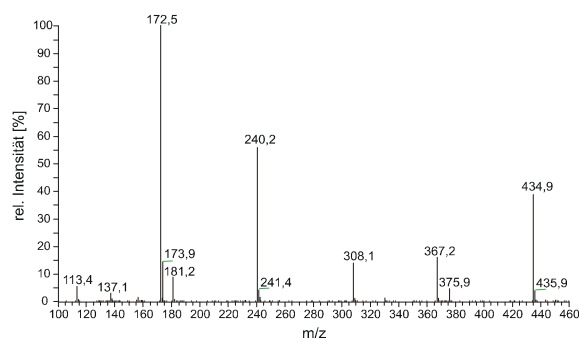


Abb. 65 APCI-Massenspektrum von 5-Nitrobarbitursäure, im neg. Ionisierungsmodus.

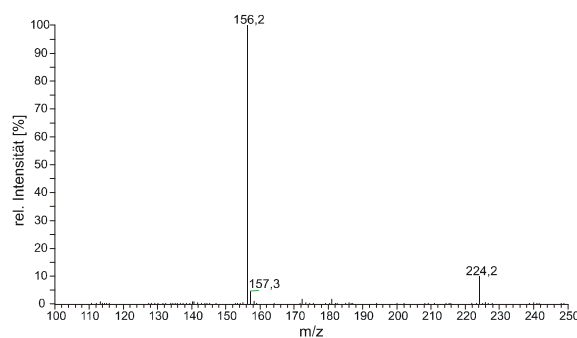


Abb. 66 APCI-Massenspektrum von Violursäure im neg. Ionisierungsmodus.

Die Separation zwischen den Dimethylviolursäure-Derivaten und den Ligninmodellsubstanzen ist bedeutend geringer als im Fall der Violursäure. Die eingesetzten Substrate beginnen nach einer Retentionszeit von 21 min zu eluieren. Bedingt durch das verwendete Lösungsmittelgemisch, und der Verwendung von 0.1 M Natriumacetatpuffer als Lösungsmittel werden neben dem Molekülionenpeak auch vermehrt Dimer-Natrium-Cluster sowie Molekül-Natrium-Ameisensäure-Cluster gebildet. Das Auftreten dieser Komplexe ist methodenbedingt und wurde durch überwiegende Verwendung der APCI-Ionisierung so gut wie möglich eliminiert, da unter ESI-Ionisierung diese Phänomene in weit stärkerem Umfang auftreten. In speziellen Fällen ist es möglich, dass beispielsweise das Signal des Substrat-Natrium-Clusters intensiver ist als das Molekülionensignal. Diese Eigenschaft lässt sich in manchen Fällen ausnutzen, um durch absichtliche Beimischung von Alkali-Ionen (meist Na^+ , K^+ , oder NH_4^+) die Signalintensität schlecht ionisierbarer Ionen zu erhöhen, was aber in unserem Fall keine Verbesserung erbracht hat [84].

Allgemein ist zu sagen, dass die Mediatoren nur einen sehr geringen positiven Ionenstrom liefern. Dies ist ungewöhnlich, da die Ionisierung prinzipiell einer anodischen Oxidation gleicht, die bekanntermaßen (siehe Cyclovoltammetrie) sehr leicht verläuft. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Violursäure sowie Dimethylviolursäure dem Ionenzustand durch Abgabe des Oxim-Protons ausweichen, so dass im positiven Modus keine Kationen detektierbar sind. Dies wurde ausgenutzt um die Radikale durch Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln wie Essigsäureethylester aus der wässrigen Phase zu entfernen und vom nicht radikalischen Anteil der Lösung zu trennen. Anschließend ist es möglich, durch Lyophilisierung ein Radikal-Pulver zu erhalten. Geladene Radikale würden dagegen in der wässrigen Phase verbleiben. Dies führt dazu, dass im positiven Ionisierungsmodus die Mediatormoleküle kaum messbar sind, so dass Massenspektroskopische Informationen über die Mediatoren und deren Abbauprodukte nur im negativen Ionisierungsmodus erhalten werden können.

5.1.3 Ligninmodellsubstanzsignale in der LC-MS-Analyse

Die Ligninmodellsubstanzen zeigen aufgrund der sehr energiearmen Ionisierungsmethoden oftmals nur sehr geringe bis keine Massenströme. Dies liegt daran, dass für eine effektive Ionisierung funktionelle Gruppen, welche leicht zu oxidieren sind oder Protonen aufnehmen (positiver Modus) bzw. leicht zu reduzieren sind oder Protonen abgeben (negativer Modus), in den Molekülen vorhanden sein müssen. Zusätzlich muss das Molekül in der Lage sein, die aufgeprägte Ladung eine gewisse Zeit zu stabilisieren, damit ein Ionenstrom gemessen werden kann. Für ESI- und APCI-Ionisierung eignen sich in der Regel am besten Moleküle, welche basische Stickstoffatome enthalten, was bei keiner der Modellsubstanzen der Fall ist. Bei den phenolischen Substraten sind zwar acide Protonen vorhanden, was für eine negative Ionisierung günstig ist, dennoch ist die Ionenanzahl im Detektor sehr gering. Da das Prinzip der Übertragung der Ladung von dem ionisierten Flüssigkeitstropfen (ESI) bzw. des ionisierten Aerosols (APCI) auf das Zielmolekül mechanistisch noch unklar ist, sind die Gründe für die schwachen Ionensignale mancher Verbindungen ebenso unbekannt. Es besteht die Möglichkeit, durch nucleophile Reaktionen mit fluorierten Pyridintosylaten die Moleküle in Ionen oder leichter ionisierbare Moleküle zu überführen [85], doch ist diese Vorgehensweise nur bei Reinsubstanzen oder gut charakterisierten Reaktionen sinnvoll, da ein nur sehr schwer interpretierbares Massenspektrum entsteht. Manche Modellsubstanzen, wie z.B. Guajakol zeigen überhaupt kein Ionensignal, so dass der Eduktpeak in allen Spektren fehlt. In diesen Fällen wurde die Retentionszeit mit dem UV/Vis Spektrometer bestimmt. Zu dieser Retentionszeit müssen 0.25 min addiert werden, was der Kapillarlänge zwischen UV/Vis-Detektor und dem Massenspektrometer entspricht. Eine Zusammenfassung der Signale ist Tabelle 10 zu entnehmen.

In der Spalte "Ionen" der Tabelle steht das "M" für die Molekülmasse des jeweiligen Moleküls. Der Bindestrich ist als Minus-Zeichen zu interpretieren und stellt den Verlust der nachfolgenden Gruppe dar. Das Ladungszeichen zeigt an, ob es sich um Kationen oder Anionen handelt.

Tab. 10 Retentionszeiten und Massensignale der Ligninmodellsubstanzen			
Substrat	Retentionszeit [min]	m/z	Ionen
Vanillylalkohol	26.6	154, 137*	$[M]^+$, $[M-OH]^+$
Guajakol	20.9	keine Ionen	
GG-Ether	31,6	338, 320, 303, 285, 273*	$[(M)(H_2O)]^+$, $[M]^+$, $[(M-OH)]^+$, $[(M-OH-H_2O)]^+$, $[M-OH-H_2CO]^+$
VG-Ether	33.3	352, 334, 317, 299, 287*	$[(M)(H_2O)]^+$, $[M]^+$, $[(M-OH)]^+$, $[(M-OH-H_2O)]^+$, $[M-OH-H_2CO]^+$
Veratrylalkohol	30.3	247, 167, 151*	$[M-OH]^+$
Guajakolglycerin-Ether	30.7	216*, 199	$[(MH)]^+$, $[(M)H_2O]^+$

Allgemein ist festzustellen, dass die reinen Modellsubstanzen überwiegend im positiven Ionisierungsmodus Ionen bilden, während die Mediatoren besser im Negativen ionisierbar sind.

Es folgt nun eine Erläuterung des massenspektroskopischen Verhaltens der Modellsubstanzen.

5.1.3.1 Vanillylalkohol

Vanillylalkohol bildet nach der APCI-Ionisierung zwei detektierbare Ionen. Dies ist das Radikalkation als direktes Oxidationsprodukt und als intensivstes Ion ein Benzyl-Methylenkation, welches durch die Protonierung der benzyllischen Hydroxygruppe und einer anschließenden Wasserabspaltung entsteht [86]. Es wurde festgestellt, dass alle benzyllischen Hydroxygruppen unter den Bedingungen einer APCI-Ionisierung abgespalten werden, und das entsprechende Benzyl-Methylenkation als eines der intensivsten Signale sichtbar wird. Das Vanillylalkohol-Spektrum entspricht prinzipiell dem des Veratrylalkohols (Abb. 69). Aus diesem Grund wurde auf eine separate Darstellung verzichtet.

5.1.3.2 Guajacol

Guajacol zeigt als einzige der verwendeten Ligninmodellsubstanzen kein Ionensignal. Obwohl in der Cyclovoltammetrie die leichte Oxidation des Moleküls gezeigt wurde, sind die entstehenden Ionen nicht messbar. Es wird vermutet, dass die Tendenz von Guajacol zur Adsorption an der Elektrode und Bildung von polymeren Schichten verantwortlich für das Ausbleiben von Ionensignalen sind. Die Retentionszeit konnte durch UV/Vis Messung bei 220 nm Wellenlänge bestimmt werden (Tab. 9).

5.1.3.3 Guajacolglycerin- β -guajacol-Ether

Guajacolglycerin- β -guajacol-Ether ($M=320$) bildet als dimere Verbindung eine ganze Reihe von Ionen (Abb. 67), unter anderem sind das durch direkte Oxidation gebildete Radikalkation, sowie ein Wasserkomplex ($M=338$).

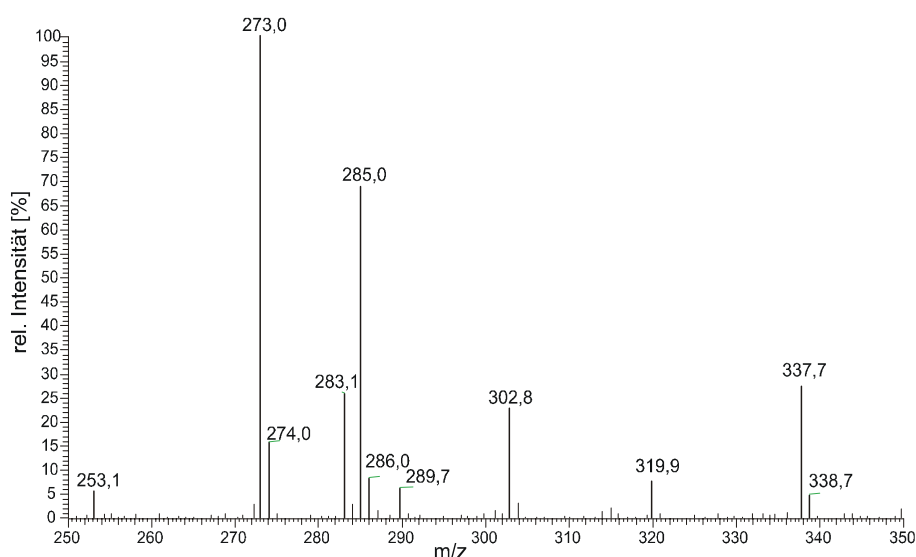


Abb. 67 APCI-Massenspektrum von Guajacolglycerin- β -guajacol-Ether.

Als Verbindung mit benzyliker Hydroxygruppe zeigt das Molekül die bei Vanillylalkohol beschriebene Reaktion der Wasserabspaltung nach erfolgter Protonierung der Hydroxygruppe ($M=303$). Aufgrund der Größe und Anzahl der funktionellen Gruppen im Molekül finden weitere Umlagerungen statt, so dass die Intensität des durch Wasserabspaltung entstandenen Ions wesentlich kleiner ist als bei den monomeren phenolischen Modellschubstanzen. Das Ion reagiert entweder unter Abspaltung eines weiteren Wassermoleküls ($M=285$), oder durch eine vermutete Abspaltung von Formaldehyd weiter ($M=273$, Abb. 68). Die aus der Abspaltung von Formaldehyd entstandene Verbindung stellt das intensivste Ion dar.

5.1.3.4 Veratrolglycerin-guajacol-Ether

Die Ionisierungsmechanismen im Veratrolglycerin-guajacol-Ether (VG-Ether) sind analog zu denen im GG-Ether und aus diesem Grund nicht bildlich dargestellt. Es wird das direkte Oxidationsprodukt ($M=334$), sowie ein Wasserkomplex mit der Masse 351 detektiert. Durch die primäre Addition eines Protons an die benzyliker Hydroxygruppe gefolgt von der Abspaltung von Wasser entsteht ein Ion ($M=317$), welches nach dem Schema des GG-Ethers (Abb. 68) unter der Abspaltung eines Moleküls Wasser ($M=299$) oder aber Formaldehyds ($M=287$) weiterreagiert. Das intensivste Ionensignal entsteht durch die Abspaltung von Formaldehyd, welches als energiearme Verbindung wahrscheinlich die Triebkraft der Umlagerungen darstellt. Eine Detektion von Formaldehyd (Molmasse 30) ist mit dem Massendetektor nicht möglich, da das kleinste messbare Massen-Ladungs-Verhältnis 50 beträgt.

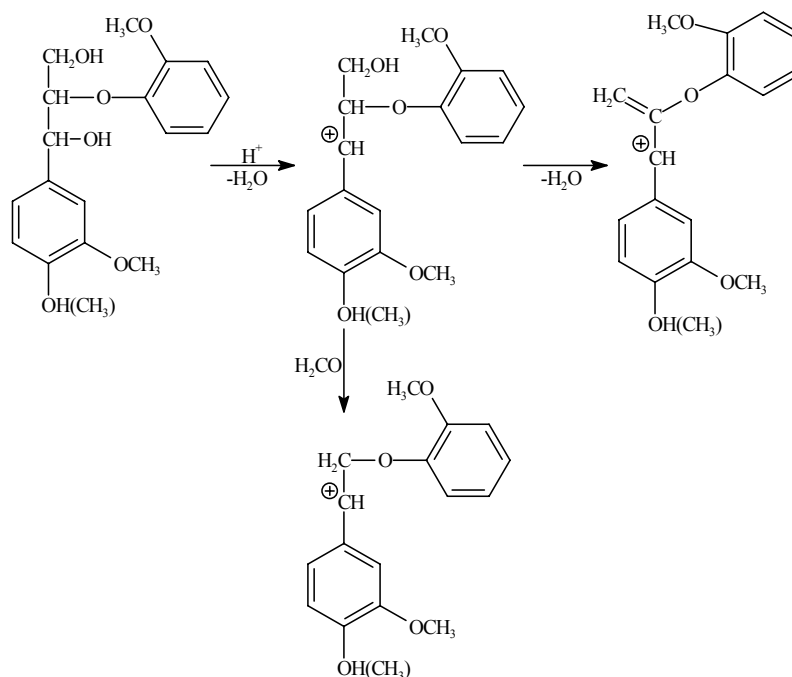


Abb. 68

Reaktionsschema von Guajacolglycerin-guajacol-Ether bzw. Veratrolglycerin-guajacol-Ether nach erfolgter APCI-Ionisierung.

Aufgrund des analogen Reaktionsschemas von Guajacolglycerin-guajacol-Ether (GG-Ether) bzw. Veratrolglycerin-guajacol-Ether (VG-Ether) kann davon ausgegangen werden, dass die vorhandene phenolische Einheit des GG-Ethers bei der Ionisierung nicht reagiert.

5.1.3.5 Veratrylalkohol

Veratrylalkohol zeigt als benzylalkoholische Verbindung nach erfolgter Ionisierung die bei Vanillylalkohol bereits beschriebene Abspaltung der Benzylalkoholgruppe und Bildung des Benzyl-Methylen-Kations mit einer Molmasse von 151 (Abb. 69). Das direkte Oxidationsprodukt und das protonierte Produkt werden nur als schwache Signale beobachtet. Da die Ionisierung einer elektrochemischen Oxidation entspricht, wird Veratrumaldehyd als zweitstärkstes Ionensignal beobachtet. Das Massensignal bei 247 konnte nicht identifiziert werden. Mit einer exakten Masse von 246.45 liegt das Signal genau zwischen zwei Massen. Es wird vermutet, dass es sich um einen instabilen Wasser-Natriumkomplex handelt, welche in der Destabilisierungsphase der Ionen in der Ionenfalle dazu neigen, vor Erreichen der Resonanzspannung aus der Falle herauskatapultiert zu werden. Ein weiteres Indiz für einen instabilen Komplex ist, dass sich das Ion in der Falle nicht isolieren lässt, und somit Tandem-Ionisierungsexperimente nicht möglich sind.

5.1.3.6 Guajacolglycerinether

Guajacolglycerinether bildet nach APCI-Ionisierung zwei verschiedene Ionenarten, wobei es sich einmal um das durch Addition eines Protons entstandene M+1 Kation, im zweiten Fall um den Wasserkomplex des direkten Oxidationsprodukts handelt. Der Wasserkomplex stellt in diesem Fall das stabilere Ion dar (Abb. 70).

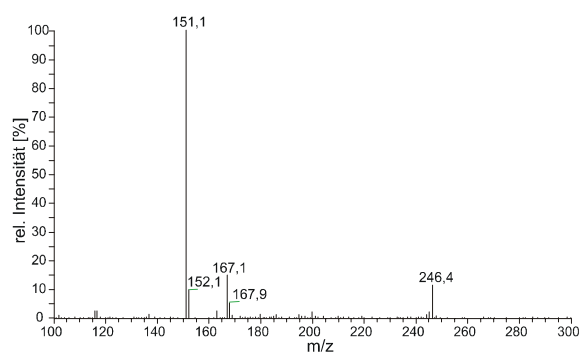


Abb. 69 APCI-Massenspektrum von Veratrylalkohol (Kationen).

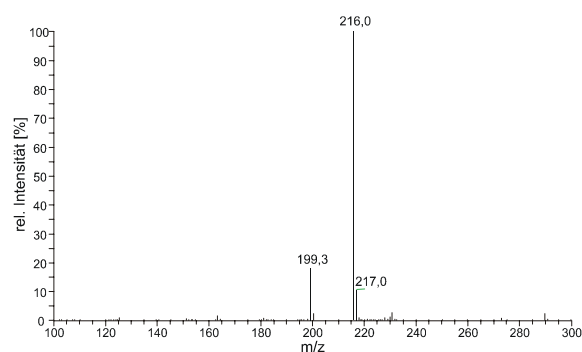


Abb. 70 APCI-Massenspektrum von Guajacolglycerinether (Kationen).

5.2 LC-MS-UNTERSUCHUNGEN DER REAKTION VON MEDIATOR-RADIKALEN MIT LIGNINMODELLSUBSTANZEN

5.2.1 Allgemeine Reaktionsparameter

Eine Lösung von 10 mM Violursäure bzw. Dimethylviolursäure in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 wurde mit einer Carbon-Netzelektrode („glassy-carbon“) in einem System mit getrennten Elektrolyseräumen bei einer Spannung von 0.9 V vs. SCE bis zur Ladungsäquivalenz elektrolisiert. Anschließend wurde die Radikalmenge durch RDE-Voltammetrie bestimmt. Danach wurden 20 ml der Radikallösung zu 20 ml 10 mM Ligninmodellsubstanzlösung in 0.1 M Acetatpuffer gegeben. Nach der Zugabe wurden zeitabhängig Proben entnommen und sofort in flüssigem Stickstoff schockgefroren. Die Probennahme erfolgte nach folgenden Reaktionszeiten: 1, 2, 5, 10, 20, 60 Minuten und 24 h. Die Proben wurden danach mit der LC-MS chromatographisch bzw. spektrometrisch untersucht. Für eine Auswahl an Modellsubstanzen wurden zudem noch UV/Vis spektrometrische Untersuchungen durchgeführt.

5.2.1.1 Guajacol

In Abb. 71 ist die Ionenstromintensität der Umsetzung von Guajacol mit Violursäureradikalen in Abhängigkeit von der Retentionszeit zu unterschiedlichen Reaktionszeiten (1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h) dargestellt. Abgebildet ist die sogenannte „TIC“ (total ion count)- Darstellung in welcher die detektierte Anzahl von Ionen in Abhängigkeit von der Retentionszeit dargestellt ist.

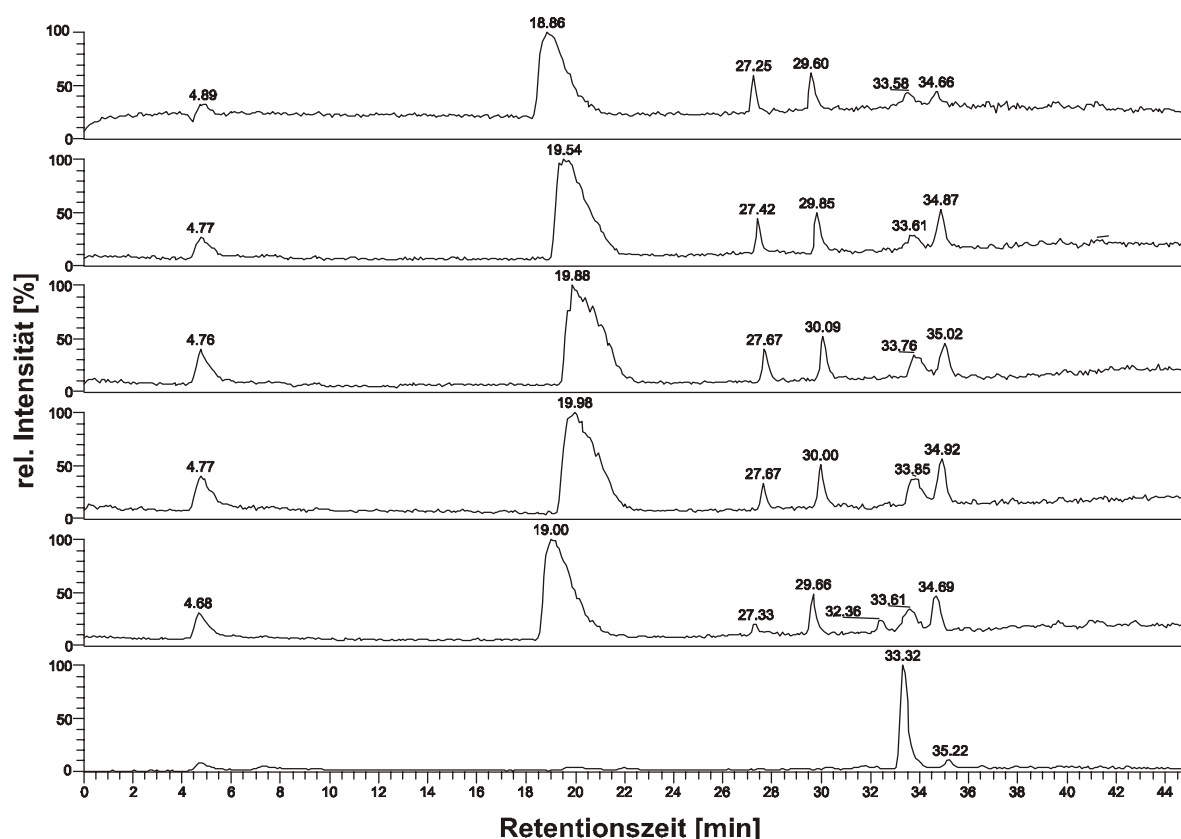


Abb. 71 TIC-Chromatogramm (APCI) der Reaktion von Guajacol mit Violursäureradikalen nach 1, 5, 10, 20, 60 min und 24 h (von oben) Reaktionszeit (Kationen).

Zu erkennen sind sechs Signale, wobei das Signal mit der Retentionszeit von ca. 19 min mit Abstand den stärksten Ionenstrom liefert. Das Signal ist im Vergleich zum Edukt etwas polarer, was durch die kürzere Retentionszeit angezeigt wird. Der Peak bei 4.8 Minuten kann ignoriert werden, da es sich, wie vorne erläutert, um Natriumformiat-Cluster verursacht durch Natriumionen des verwendeten Natriumacetatpuffers und der Ameisensäure im Laufmittel handelt. Das intensivste Signal bei 19 min wird durch die Massen-Ladungsverhältnisse von 296, 280*, 264, 140 und 138 verursacht (Abb. 73). Die mit dem Stern markierte Masse stellt die intensivste dar. Es wird vermutet, dass es sich um das protonierte Signal einer kovalenten Verbindung mit der Masse 279 des neutralen Violursäureradikals (Masse 156) und dem Substrat Guajacol nach Verlust eines Protons (Masse 123) handelt. Im negativen Ionisierungsmodus wird für diesen Peak nur ein Massensignal bei 278 Masseneinheiten beobachtet, was der Masse 279 nach Abstraktion eines Protons entspricht. Massenunterschiede von zwei Einheiten zwischen dem negativen und dem positiven Ionisierungsmodus sprechen für eine Ionisierung durch Protonenaddition bzw. Subtraktion und gegen eine direkte Oxidation. Ein Ionenstromsignal des Edukts wird nicht detektiert, da Guajacol in dem verwendeten System nach APCI-Ionisierung keine stabilen Ionen bildet. In Abb. 73 ist zu erkennen, dass das Adduktssignal durch die Ionisierung fragmentiert wird und die Fragmentmassen mit 138 und 140 Masseneinheiten über der Masse des Edukts (124) liegen. Der Abstand liegt bei 14 Masseneinheiten, was der Masse eines Stickstoffatoms entspricht, oder aber eines Sauerstoffatoms, wenn man bei der Fragmentierung die mögliche Abspaltung von Wasserstoffatomen berücksichtigt.

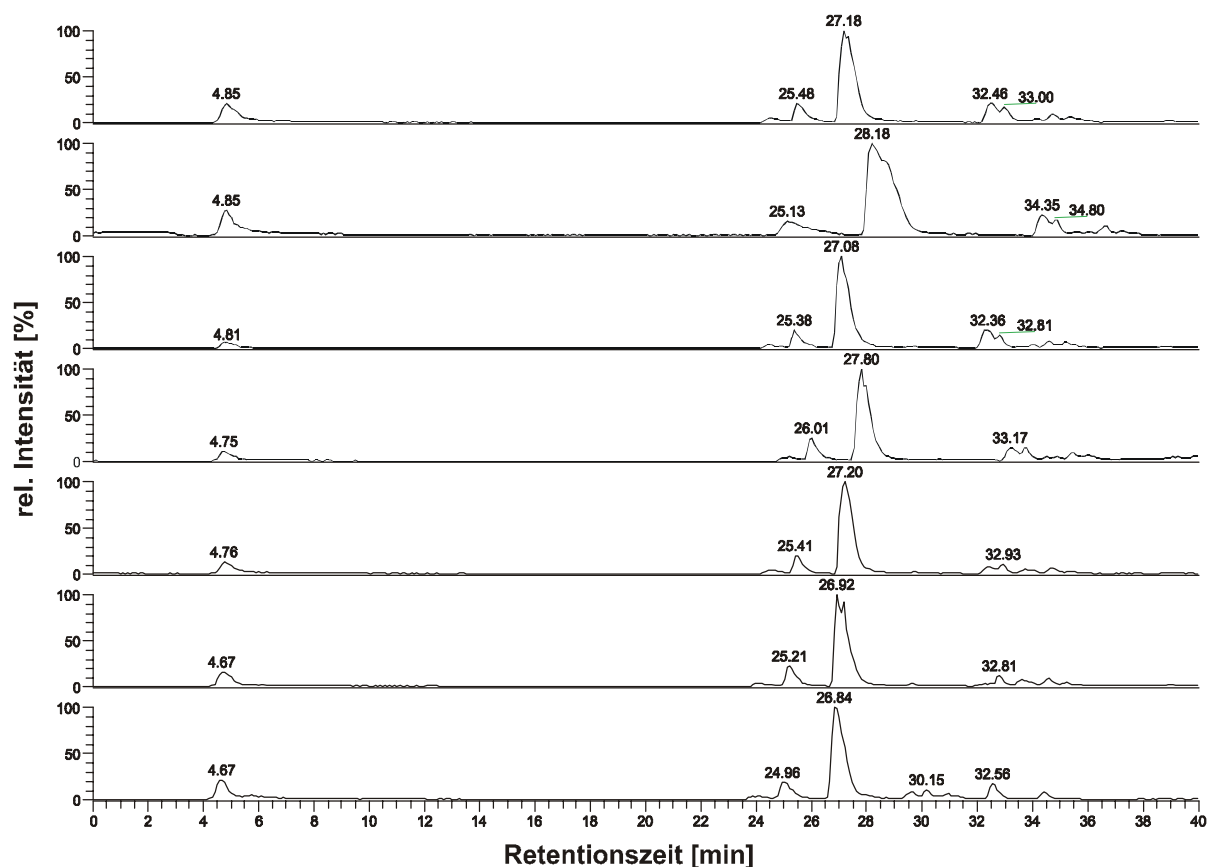


Abb. 72 TIC-Chromatogramm (APCI) der Reaktion von Guajacol mit Dimethylviolursäureradikalen nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 Minuten und 24 h Reaktionszeit (Kationen).

Um die Annahme einer kovalenten Verbindung zu verifizieren wurde Dimethylviolursäure als Mediator verwendet und mit Guajacol die analoge Reaktion durchgeführt. In Abb. 72 ist wiederum die Ionenstromstärke in Abhängigkeit von der Retentionszeit zu verschiedenen Reaktionszeiten zwischen Dimethylviolursäureradikalen und Guajacol in der TIC-Darstellung abgebildet.

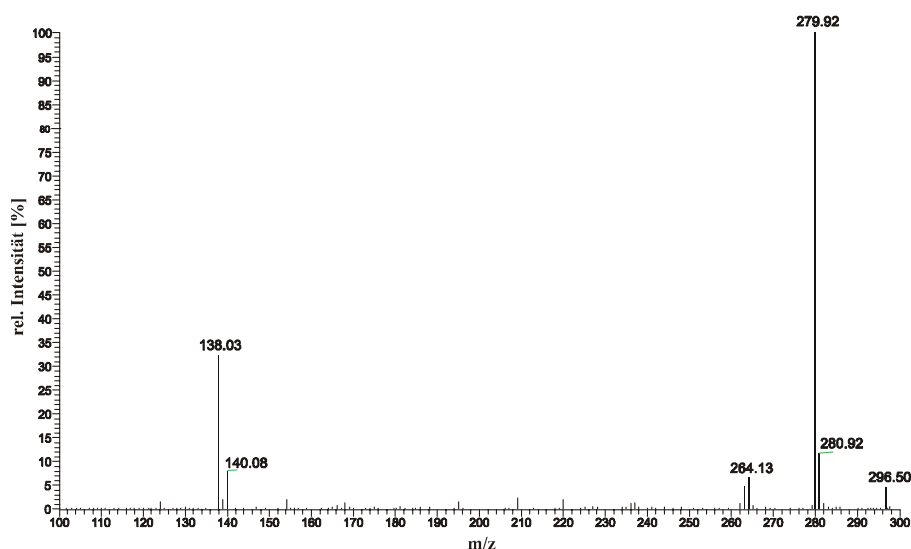


Abb. 73 Massenspektrum des Ionenstromsignals nach 19 min Retentionszeit (Kationen, APCI).

Das Massen-Ladungsverhältnis des protonierten Hauptsignals bei Verwendung von Dimethylviolursäure als Mediator beträgt 308* (intensivstes Ion), was der Summe der Molekülmassen des neutralen Dimethylviolursäureradikals ($M=184$) und Guajacol nach Verlust eines Protons ($M=123$) entspricht (Abb. 74). Im negativen Ionisierungsmodus ergibt sich analog der Violursäureumsetzung ein Massenspektrum mit nur einer dominanten Masse von 306. Der Vergleich der Chromatogramme zeigt, dass das intensivste Signal bei Dimethylviolursäure um ca. 10 min zu späteren Retentionszeiten hin verschoben ist im Vergleich zur Violursäure. Dies lässt sich durch den infolge der Substitution der Aminoprotonen durch Methylgruppen unpolaren Charakter der Verbindung erklären. Weiterhin fällt auf, dass das Addukt signal bei Violursäure als Mediator nach 24 h Reaktionszeit verschwunden ist, während bei den reaktionszeitabhängigen Chromatogrammen der Dimethylviolursäurereaktion das Hauptsignal erhalten bleibt. Die Anzahl der Signale im Chromatogramm mit mehr als 15 % rel. Intensität ist bei Violursäure als Mediator höher. Die Dimethylviolursäure-Guajacol Umsetzung zeigt eigentlich nur ein Hauptprodukt, da es sich bei dem Signal von 25 Minuten Retentionszeit um das Mediatorsignal und bei 5 min wiederum um Natriumformiat-Cluster handelt. Falls es sich bei den kleineren Signalen im Violursäurefall bei $RT=27.5$ und $RT=29.8$ min um resultierende Substratprodukte handelt, können diese Signale im Dimethylviolursäurefall durch das Hauptsignal überdeckt sein.

Bei dem zweitstärksten Massensignal handelt es sich in den Massenspektren beider Mediatoren um die Masse 138. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um ein Substratfragment handelt, was aus einer ionisationsbedingten Spaltung der Addukte hervorgeht. Die vermutete

Spaltung muss an einer Stelle stattfinden, an der beide Mediatoren strukturell gleich sind.

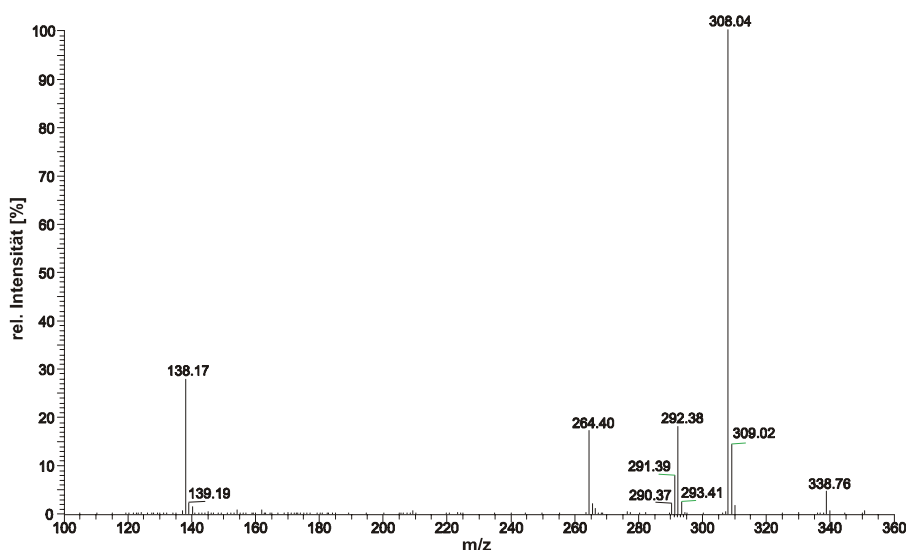


Abb. 74 Massenspektrum des Ionenstromsignals nach ca. 27.2 min Retentionszeit der Reaktion von aktivierter Dimethylviolursäure mit Guajacol (Kationen, APCI).

Es ist naheliegend dafür die Oximgruppe anzunehmen, da aus ESR-Messungen bekannt ist, dass die Spindichte bzw. Radikalaufenthaltswahrscheinlichkeit dort am größten ist und es sich damit auch um das reaktive Zentrum handelt. Analog verhält es sich mit der Masse 264, die ebenfalls bei beiden Mediatoren detektiert wird. Auffallend ist, dass in den Massenspektren oftmals Differenzen von 16 Masseneinheiten auftauchen, welche wahrscheinlich durch den Verlust oder die Aufnahme von Sauerstoffatomen entstehen. Die Ursache kann entweder in der chemischen Reaktion der Radikale mit dem Substrat, oder bei der Ionisation liegen. Im Fall der Ionisierung als Ursache wird dies in der Literatur als aromatische Hydroxylierungsreaktion beschrieben [40].

Die Massen aller in den Chromatogrammen weiterhin beobachteten Signale können Tab. 11 entnommen werden. Die Intensitäten der übrigen Signale sind alle ungefähr um den Faktor zehn geringer als die des Hauptsignals bei 19 min bzw. 28 min Retentionszeit. Ausgenommen ist die 24 h Messung mit Violursäure als Mediator, bei welcher der Addukt-Peak verschwunden ist. Signale, welche von Ihrer Intensität im Bereich des Untergrunds liegen wurden vernachlässigt, da davon ausgegangen werden kann, dass sie nicht in die Hauptreaktionsmechanismen involviert sind.

Die Anzahl der Massensignale bei den kleinen Peaks im Chromatogramm sind teilweise sehr groß, da Signalpeaks sehr schlecht von Untergrundpeaks unterschieden werden können. Aus diesem Grund sind bei den Nebensignalen nur die intensivsten Signale aufgeführt. Im negativen Modus sind im Fall der Dimethylviolursäure keine signifikanten Ionenströme gemessen worden.

Das Hauption der Verbindung mit der Retentionszeit 33.3 (24h) bei Violursäure als Mediator bzw. 32.6 (24h) im Dimethylviolursäurefall wurde in einem Tandem-Massenspektrometrieexperiment untersucht, wobei das Ion mit einer rel. Energie von 35 % mit Heliumionen ge-

stoßen wurde. Als einzige resultierende Masse wurde ein Ion mit 244 Masseneinheiten erhalten. Dies entspricht einer Abspaltung von 32 Massen, was zum Beispiel durch den Verlust von O₂ passieren kann. Dieses Ergebnis kann dahingehend interpretiert werden, dass die radikalischen Reaktionen in wässrigem Medium zu sauerstoffreichen Produkten wie z.B. Chinonen führt.

Tab. 11 Massensignale der Umsetzung Guajacol mit Vio- und Dimethylviolursäure				
Mediator	Substrat	RT [min]	Ionisierung	m/z
Violursäure	Guajacol	19.0	Kationen	296, 280*, 264, 140, 138
			Anionen	278*, 261, 235
		27.5	Kationen	406, 374, 292*, 209, 154
			Anionen	372, 276, 273*, 140
		29.8	Kationen	280, 237, 236, 226, 209, 166, 140*
			Anionen	278, 184, 140, 138*
		33.8	Kationen	261*, 209
		33.3 (24h)	Kationen	276*, 261
		34.9	Kationen	278, 261*
Dimethylviolursäure	Guajacol	27.2	Kationen	445, 339, 308*, 292, 264, 138
			Anionen	374, 306*, 290(multiplett)
		30.2	Kationen	264*
		32.4	Kationen	338, 322*, 320*, 278, 154
		33.0	Kationen	308, 251, 140*
		32.6 (24h)	Kationen	276*, 260, 140
		34.4 (24h)	Kationen	278, 261*

* intensivstes Massensignal

Die Signale bei ca. 35 min Retentionszeit sind im Fall der Violursäure und Dimethylviolursäure gleich, so dass diese als Substratprodukte der mediatorunabhängigen, radikalischen Reaktion aufgefasst werden müssen. Als Reaktionsprodukte werden dimere Verbindungen mit chinoiden Strukturen angenommen [87,88].

Die absolute Identifizierung dieser Signale ist mit den zur Verfügung stehenden Informationen nur sehr schwer möglich. Die weitere Vorgehensweise ist aus diesem Grund zuerst die Überprüfung der Addukt-Theorie zwischen Substrat und den Iminoxidradikalen der Vio- und Dimethylviolursäure mit anderen Ligninmodellsubstanzen. Danach wird versucht durch Analogieschlüsse Aussagen über Reaktionsmechanismen und Produktentstehung zu machen.

5.2.1.2 Vanillylalkohol

In Abb. 75 auf der nächsten Seite ist das TIC-Chromatogramm der Reaktion von Violursäureradikalen mit Vanillylalkohol als Modellsubstanz abgebildet. Die analog durchgeführte Reaktion mit Vanillylalkohol liefert als Hauptprodukt ein im Vergleich zum Edukt stärker polares Hauptsignal (frühere Retentionszeit), welches mit einer Molekülmasse von 310 einem Violursäureradikal-Substrat-Addukt entsprechen würde. Die Retentionszeit dieses Produkts beträgt 24 min. Desweiteren sind nach einer Minute Reaktionszeit zwei weitere Signale bei 26 und 30 min Retentionszeit zu erkennen. Zu längeren Reaktionszeiten vergrößert sich die Anzahl der Signale auf 4 (ein kleines Signal bei 30.3 min wird zunächst vernachlässigt), um sich dann nach 24 h Reaktionszeit wiederum auf drei Signale zu verringern. Nach einem Tag ist das Signal, welches das oben angesprochene Addukt repräsentiert, nicht mehr zu sehen. Das Edukt signal wird nach einer Retentionszeit von 26.4 min eluiert. Es zeigt bei 137 Masseneinheiten den stärksten Massenpeak, welcher wie schon bei der Besprechung der Reinsubstanzmessungen erwähnt, aus der Molekülmasse des Vanillylalkohols von 154 durch Abspaltung einer Hydroxygruppe nach erfolgter Protonierung hervorgeht. Ein zusätzlich gefundener Massenpeak von 290 ist wahrscheinlich eine protonierte, dimere Verbindung aus den Massen 137 und 154, verbunden über die aromatischen Ringe infolge erhöhter Substratkonzentration.

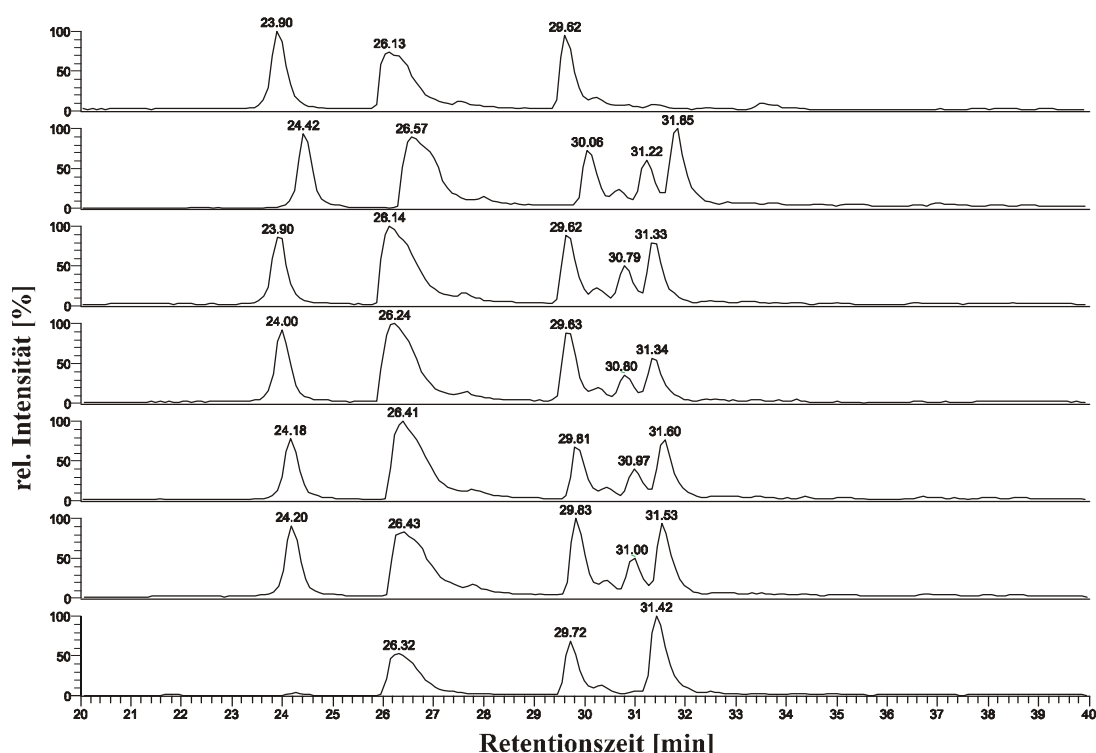


Abb. 75 TIC-Chromatogramm (APCI) der Reaktion von Vanillylalkohol mit Violursäureradikalen nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 Minuten und 24 h Reaktionszeit (Kationen).

Wie oben schon angesprochen ist in Abb. 76 das Massenspektrum der Verbindung mit der Retentionszeit 24 min (Mediator-Substrat-Addukt) abgebildet. Die intensivsten Massenpeaks sind 310 und 293. Der Peak mit 310 Masseneinheiten entspricht der Summe aus dem neutralen

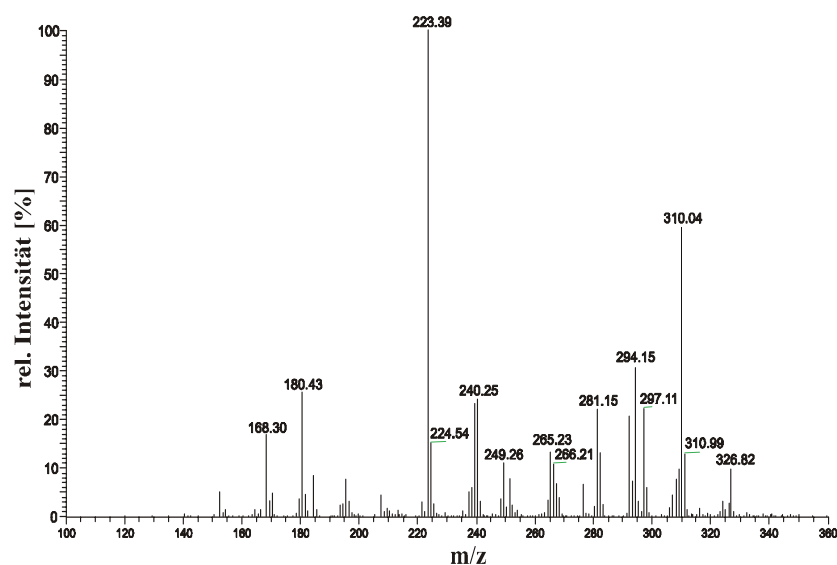


Abb. 76 Massenspektrum des Signals bei RT 24 min der Reaktion von Vanillylalkohol mit Violursäureradikalen (Kationen, APCI).

Violursäureradikal (156) und der Masse des Vanillylalkohols (154).

Weiterhin sind die Massen von 326 und 294 gut zu sehen, welches jeweils der Massendifferenz eines Sauerstoffatoms entspricht.

Dieses Verhalten entspricht dem des Guajacol und wird entweder durch die Ionisierung oder durch die Mediatorreaktion verursacht. Im negativen Modus werden die Massen 310, 309 und 308 mit sehr ähnlichen Intensitäten detektiert. Dies gibt keinen Hinweis darauf ob das im positiven Modus detektierte Ion mit der Masse 310 ein durch Protonenaddition entstandenes Ion ist, oder aber durch Entfernung eines Elektrons ionisiert wurde. Das Signal mit der höchsten relativen Intensität ist bei einem Massen-Ladungsverhältnis von 223 zu finden. Es wird davon ausgegangen, dass die Masse durch die Abspaltung von Struktureinheiten der Violursäure herrührt. Wie im nächsten Abschnitt zu sehen ist, findet diese Reaktion bei Verwendung von Dimethylviolursäure nicht statt. Es wird versucht nach der Betrachtung aller Modellsubstanzen den möglich Ablauf der Reaktion nachzuvollziehen. Erschwert wird dies durch Reaktionen wie die Abspaltung von benzyllischen Hydroxygruppen, die Bildung von Natriumclustern sowie das Auftauchen von Wasserkomplexen, welche berücksichtigt werden müssen. Weitere Signale mit signifikant hohen Ionenströmen sind dem Spektrum nicht zu entnehmen. Eine tabellarische Zusammenfassung aller retentionszeitabhängigen Massensignale ist Tab. 12 zu entnehmen. Der Ionenstrom bei 29.6 min Retentionszeit wird durch Substratmoleküle verursacht, da bei Verwendung von Dimethylviolursäure analoge Signale auftauchen. Eine Diskussion erfolgt dort.

In Abb. 77 ist das TIC-Chromatogramm im Falle von Dimethylviolursäure als Mediator zu sehen. Es ist die erwartete Verschiebung der Substrat-Mediator Adduktverbindung zu einer späteren Retentionszeit (von 24 nach 28 Minuten), sowie die größere Stabilität des Addukts, welches auch nach 24 h noch deutlich sichtbar ist, zu erkennen.

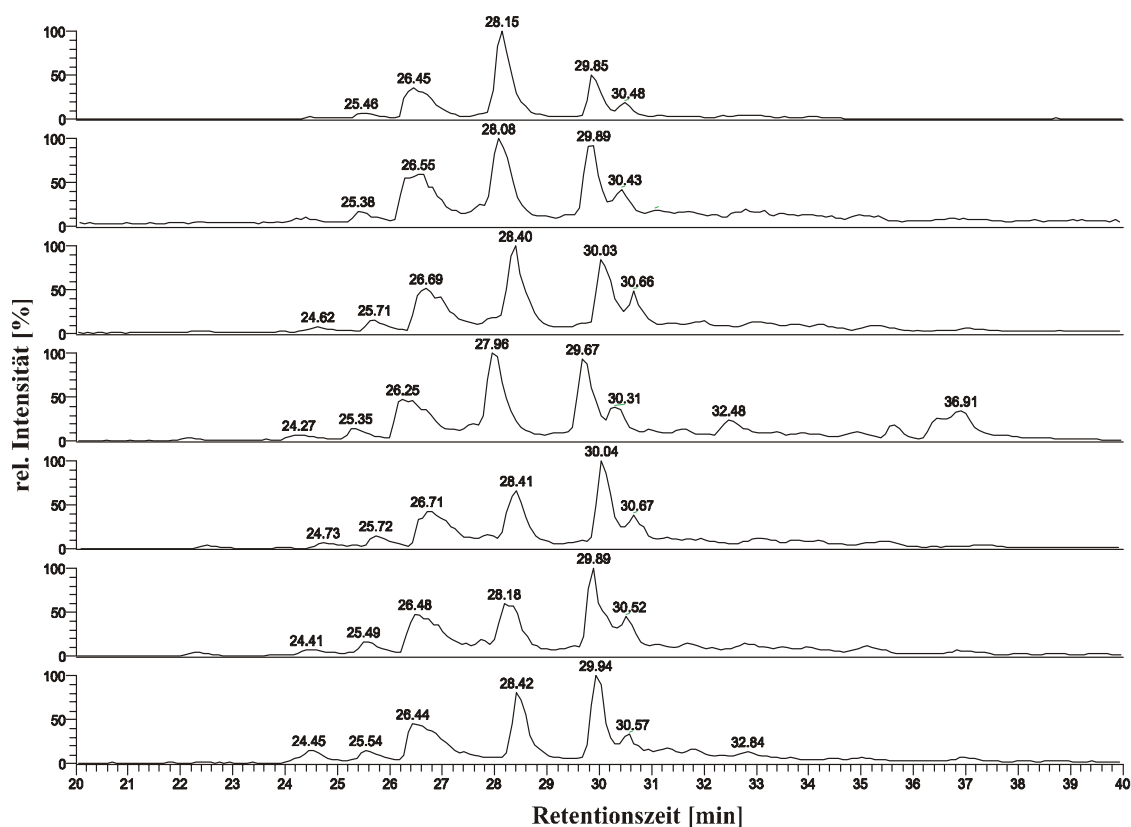


Abb. 77 TIC-Chromatogramm (APCI) der Reaktion von Vanillylalkohol mit Dimethylviolursäureradikalen nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 Minuten und 24 h Reaktionszeit (Kationen).

Die Masse hat sich um die erwarteten 28 Masseneinheiten (entspricht der Massendifferenz zwischen Violur- und Dimethylviolursäure) auf 338 erhöht und ist im Massenspektrum mit als intensivster Massenpeak zu erkennen (Abb. 78). Das Ergebnis der negativen Ionisierung dieses Peaks ergibt als größte Masse 336, was der erwarteten Differenz von zwei Masseneinheiten entspricht, falls es sich bei 338 um ein durch Protonierung entstandenes Ion handelt. Die Massen 337, sowie 338 werden als schwächere Signale aber ebenfalls detektiert. Der größte beim Adduktsignal im positiven Modus detektierte Massenpeak wird von der Masse 306 gebildet, was formal einer Abspaltung von 32 Masseneinheiten entspricht. Zwischen diesen beiden Massen wird die Masse 321 detektiert, welche wahrscheinlich durch die Abspaltung einer Hydroxygruppe infolge Protonierung entstanden ist.

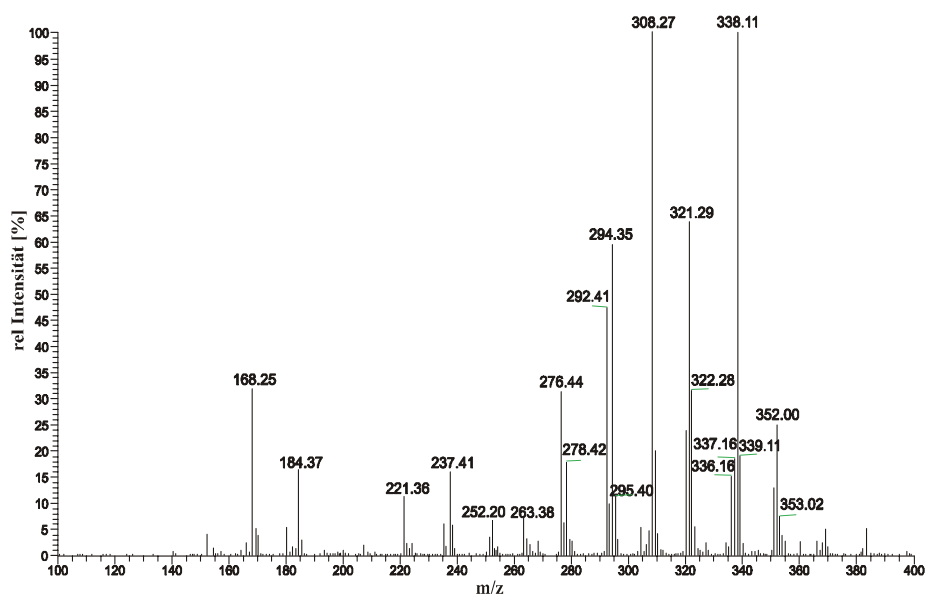


Abb. 78 Massenspektrum des Signals bei RT 24 min (Kationen, APCI) der Reaktion von Dimethylviolursäure mit Vanillylalkohol.

Es ist noch eine Fülle weiterer Signale zu sehen, deren Bildungsmechanismen nach der primären Ionisierung noch nicht klar sind und aufgrund der großen Zahl verschiedenster, parallel ablaufender Ionisierungsreaktionen auch nicht vollständig geklärt werden können.

Das Signal bei 26 min in Abb. 77 rührt von nicht umgesetztem Vanillylalkohol her, während die zwei kleinen zuerst eluierten Signale Dimethylnitrobarbitursäure sowie Dimethylviolursäure repräsentieren. Die Massen des Eduktsignals sind bei der entsprechenden Violursäurereaktion erläutert und zusätzlich Tabelle 12 zu entnehmen. Der Peak bei 30 min Retentionszeit dagegen ist wiederum durch die radikalische Reaktion entstanden. Relativ zu den anderen Signalen nimmt die Intensität bei längeren Reaktionszeiten zu und ist nach 24 h das stärkste Ionenstromsignal im Chromatogramm. Die Massensignale, welche den Ionenstrom auslösen bewegen sich hauptsächlich im Bereich von 270 bis 330 Massen und sind Tabelle 12 zu entnehmen. Die Signale zeigen, wie Abb. 79 a) und b) zu entnehmen ist, die gleichen Massen wie bei Verwendung von Violursäure als Mediator. Dies deutet darauf hin, dass der Ionenstrom durch Substratprodukte der radikalischen Reaktion verursacht wurde und mediatorunabhängig ist. Der Massenbereich der Hauptsignale von 270 - 330 m/z deutet auf dimere Verbindungen hin. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Hauptstruktur der Violursäurederivate, nämlich die von zwei Carbonylgruppen umgebene Oximstruktur an der Produktbildung beteiligt ist, da dort keine strukturellen Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Mediatormolekülen vorhanden sind. Es besteht auch nicht die Möglichkeit zu unterscheiden, ob das Signal durch ein Spaltprodukt des Mediator-Substrat-Addukts gebildet wird, oder ob es das Produkt einer weiteren Reaktionsmöglichkeit zwischen dem radikalischen Mediator und dem Substratmolekül ist.

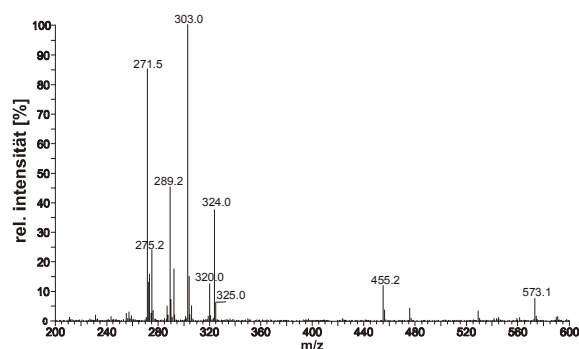


Abb. 79 a) APCI-Massenspektrum nach 60 min Reaktionszeit von Violursäure mit Vanillylalkohol (Kationen, RT 29.6).

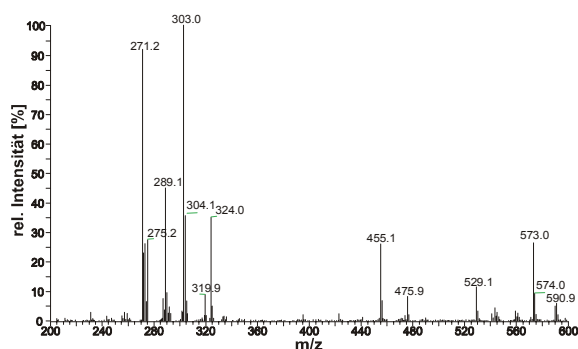


Abb. 79 b) APCI-Massenspekt. nach 60 min Reaktionszeit von Dimethylviolursäure mit Vanillylalkohol (Kationen, RT 29.8).

Die Ergebnisse der negativen Ionisierung entsprechen bei Violursäure und Dimethylviolursäure den oben vorgestellten Ergebnissen für den positiven Modus. Es werden keine ausschließlich im negativen Modus ionisierbaren Substanzen gefunden. In manchen Fällen ist die Anzahl der Massensignale für einen bestimmten Produkt geringer und somit leichter zu interpretieren, im Allgemeinen jedoch neigen die verwendeten Moleküle bei kathodischer Ionisierung zur Bildung von höheren Massen. Die bei der Reaktion mit Vanillylalkohol als Ligninmodellsubstanz gemessenen Massensignale sind vollständig in Tabelle 12 aufgeführt.

Tab. 12 Massensignale der Reaktion von Vanillylalkohol mit Vio- und Dimethylviolursäure				
Mediator	Substrat	RT [min]	Ionisierung	m/z
Violursäure	Vanillylalkohol	24.0	Kationen	326, 310, 294, 281, 223*, 168, 180, 152
			Anionen	376, 360, 310, 309, 308, 294, 292*
		26.2	Kationen	290, 273, 154, 137*
		29.6	Kationen	573, 455, 324, 320, 303*, 292, 289, 271, 151
			Anionen	305*
		31.2	Kationen	366*, 348, 331
Dimethylviolursäure	Vanillylalkohol	31.5	Kationen	281, 266, 249, 240, 223*
		26.5	Kationen	290, 273, 168, 154, 137
		28.2	Kationen	596, 352, 338*, 321, 308*, 294, 292, 278, 276, 237, 184, 168
		29.8	Kationen	324, 320, 303*, 292, 289, 275, 273, 271*
		29.8	Anionen	305*
		30.4	Kationen	474, 391, 336, 308, 294*, 186*, 170, 169, 142
		32.5	Anionen	579, 477, 456, 430, 429, 428*, 327, 309

5.2.1.3 Guajacolglycerin- β -guajacol-Ether (GG-Ether)

Bei der Modells substanz GG-Ether handelt es sich in Bezug auf die Struktur um eine dimere Verbindung von auch monomer verwendeten Modells substanz en. Die Bindung der monomeren Einheiten erfolgt über eine Etherbrücke und wird β -O-4-Bindung genannt. Primäres Ziel der Zellstoffbleiche muß es sein, diese Etherbrücken zu spalten, da diese, wie dem allgemeinen Strukturschema von Pulpe im Einleitungsteil entnommen werden kann, die Bindeglieder zwischen den Ligninbausteinen darstellen [67]. Aus den ESR- und CV-Ergebnissen ist allerdings ersichtlich, dass diese Etherfunktion bei Verwendung von Iminoxidradikalen der Vio- bzw. Dimethylviolursäure als Oxidationsmittel, in Gegenwart von phenolischen Gruppen nicht direkt attackiert wird, sondern die Spaltung durch nachfolgende sekundäre Reaktionen erfolgen muss. Bei diesen Reaktionen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Hydrolyse-reaktionen [89]. Es wird vermutet, dass ein Großteil dieser Hydrolyse-Spaltungsreaktionen erst im Reaktionsschritt der alkalischen Extraktion stattfinden [90]. Eine direkte Untersuchung dieser, durch das Lösungsmittel verursachten Reaktionen ist nur sehr schwer möglich und wurde im Rahmen dieser Arbeit, die sich auf die Primärreaktion des Radikals konzentriert, nur peripher bearbeitet.

Die Durchführung der Umsetzung erfolgte analog den bisherigen Reaktionen mit monomeren Modells substanz en. In Abb. 80 ist das TIC-Chromatogramm des positiven Ionisierungsmodus bei Verwendung von Violursäure als Mediator zu sehen.

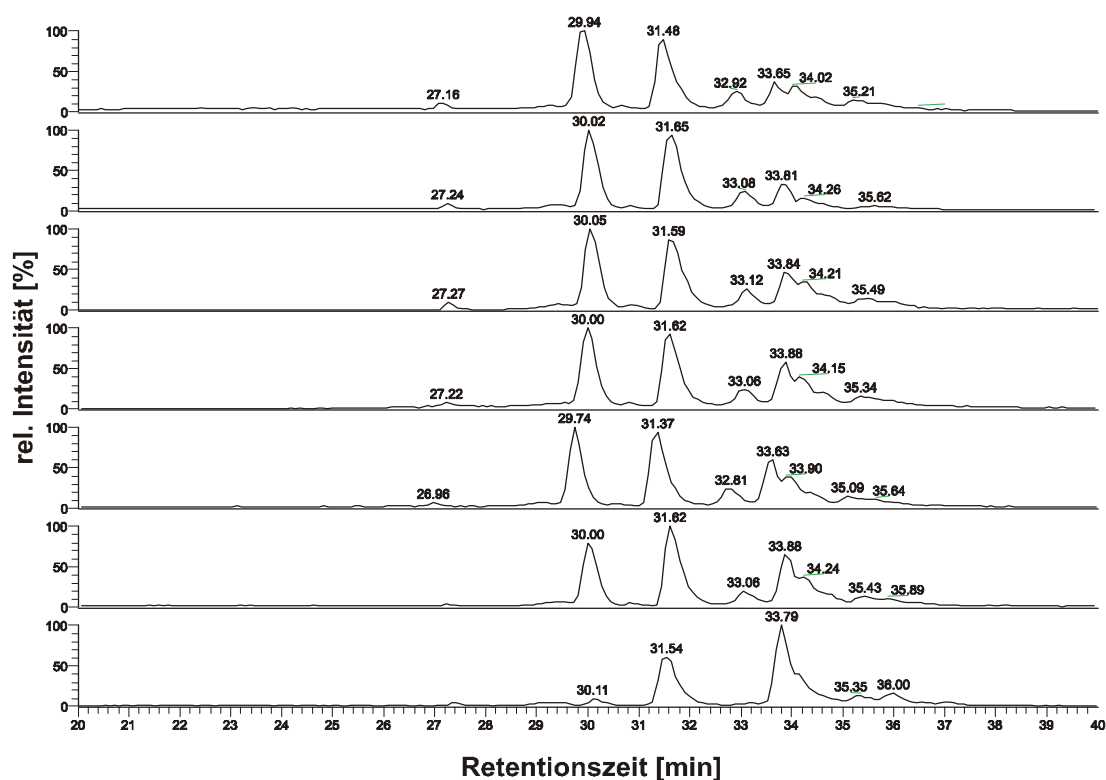


Abb. 80 TIC-Chromatogramm der Reaktion von Violursäureradikal mit Guajacolglycerin- β -guajacol-Ether nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h Reaktionszeit (Kationen, APCI).

Das Erscheinungsbild des Chromatogramms entspricht weitgehend den vorher diskutierten, so dass direkt mit der Diskussion der Massensignale begonnen wird. Das erwartete Violursäure-GG-Ether Addukt wird bei einer Retentionszeit von 30 min eluiert und entspricht dem in Abb. 81 dargestellten Massenspektrum.

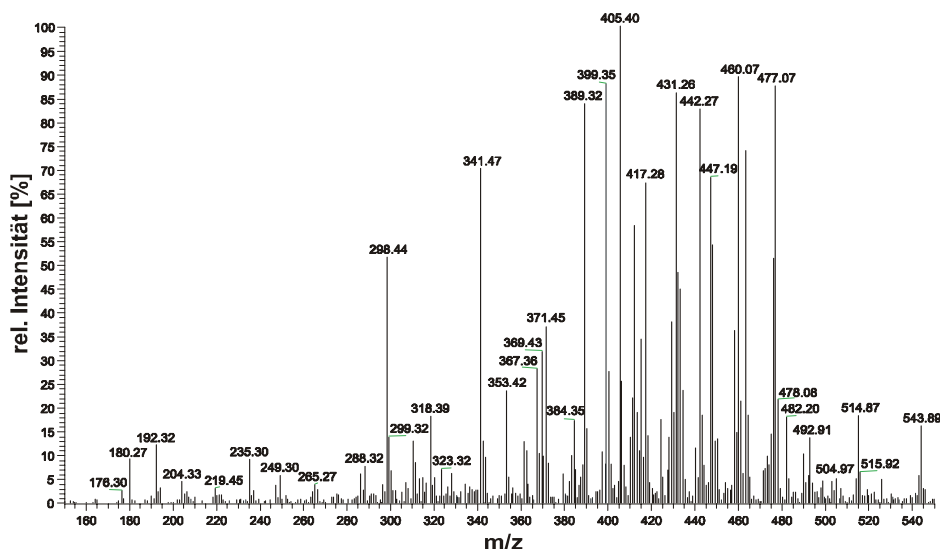


Abb. 81 Massenspektrum des Signals bei RT 30 min der Reaktion von Guajacolglycerin-guajacolether mit Violursäureradikalen (Kationen, APCI).

Die erwartete Masse des Addukts, ohne Verlust eines Protons am Substrat, beträgt 476. Dieses Signal wird mit ca. 55 % rel. Intensität im Vergleich zum intensivsten Peak gefunden. Mit 91 % rel. Intensität ist die protonierte Form des Addukts mit der Masse 477 das leichter zu bildende Ion. Die Verbindung enthält noch eine benzylalkoholische Funktion, welche nach den bisherigen Erfahrungen bei der Ionisierung leicht abgespalten werden sollte. Ausgehend von der Masse 477 wird ein entsprechendes Signal bei der Masse 460 erwartet, welches mit 92 % rel. Intensität das zweitintensivste Ion darstellt. Wenn man von der Masse 476 ausgeht, entspricht die Masse 460 einer Abspaltung von 16 Masseneinheiten (Sauerstoff) was bei vorher besprochenen Modellsubstanzen ebenfalls beobachtet wurde. Beide Effekte tragen wahrscheinlich zu der großen Intensität der Masse 460 bei, da das entsprechende Produkt der Benzylalkoholabspaltung nach vorheriger Protonierung, (-17 Masseneinheiten) ausgehend von der Masse 476, nur mit einer rel. Intensität von 15 % sichtbar ist. Die erhöhten Massen im Bereich von 550 Masseneinheiten werden Natriumformiat-Vio-Substrat Komplexen zugeschrieben. Die Masse von 544 z.B. würde dem Natriumformiat-Komplex von der Masse 476 entsprechen, die Masse 515 entspricht dem Komplex mit der Masse 447. Weitere Hauptsignale werden durch die Massen 431 und 405 gebildet. Es wird vermutet, dass die schon bei der Reinsubstanzmessung angesprochene Abspaltung von Formaldehyd aus der Propylalkoholfunktion, sowie die Spaltung der Violursäureeinheit eine wichtige Rolle spielen. Die Annahme, dass die Violursäurefunktion bei der Ionisierung einer Spaltung unterliegt wird durch den Wechsel von geradzahlig und ungeradzahlig Massen infolge einer wechselnden Anzahl von Stickstoffatomen im Molekül erhärtet. Bei Ionen mit gerader Elektronenanzahl ($[M+H]^+$) spricht eine geradzahlige Masse für eine ungerade Anzahl an Stickstoffatomen. Bei Ionen mit ungerader Elektronen-

anzahl ($[M]^+$) verhält sich die Stickstoffregel entsprechend umgekehrt. Die Bindung zwischen Violursäure und der Modellsubstanz wird durch die Ionisierung nicht gespalten, da ansonsten die gleichen Signale wie bei den Reinsubstanzmessungen erwartet würden. Den zeitabhängigen TIC-Chromatogrammen ist zu entnehmen, dass nach 24 h kein Violursäure-Mediator-Addukt mehr detektiert werden kann. Wie oben schon erwähnt wird angenommen dass Hydrolysereaktionen für die Spaltung verantwortlich sind, welche im Fall der Violursäure als Mediator wesentlich schneller verlaufen als im Fall von Dimethylviolursäure. Den analysierten Massenspektren ist zu entnehmen, dass diese Hydrolyse nicht an der Bindungsstelle von Violursäure und Substrat erfolgt. Die nach 24 Stunden gefundenen Massensignale sind alle höher als die der Ausgangsverbindung. In Bezug auf die Erhöhung der Löslichkeit von Ligninfragmenten ist dieses Ergebnis nur günstig, wenn der Anstieg der Masse durch Bildung von polaren funktionellen Gruppen verursacht wird, die insgesamt die Wasserlöslichkeit der Verbindungen erhöhen. Da aber beobachtet wird, dass die Retentionszeit der Verbindungen nach 24 Stunden Reaktionszeit zu späteren Zeiten verschoben ist, deutet dies eher auf die Bildung von unpolaren Verbindungen hin. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass wesentlich polarere und niedermolekulare Moleküle entstehen, die aber infolge der schlechten Ionsierbarkeit und das Fehlen eines Chromophors mit unseren Analysemethoden nicht entdeckt werden können.

Das Signal bei 31.5 min und 34 min entspricht nicht umgesetztem GG-Ether. Die gefundenen Massen von 338, 320, 303, 285, 273 entsprechen der Reinsubstanzmessung. Bei dem Signal mit 34 min Retentionszeit handelt es sich um eine Verunreinigung des Substrats.

Die Intensität des Signals mit der Retentionszeit 33.8 min nimmt mit der Reaktionsdauer zu. Die Massenpeaks der Verbindung liegen mit 432 und 389 als intensivstes Signal erheblich über den Massen der Ausgangsverbindung. Bei diesem Produkt handelt es sich wahrscheinlich um ein Endprodukt der Umsetzung, da der Peak auch nach mehreren Wochen noch als intensives Signal im TIC-Chromatogramm erscheint.

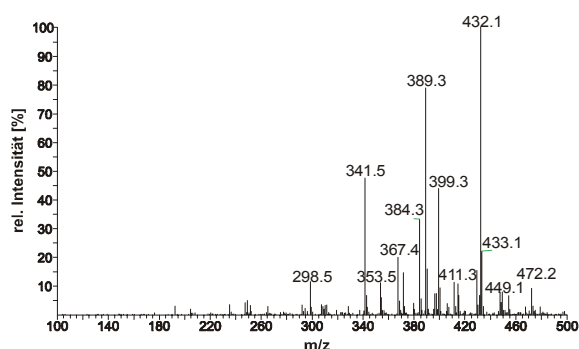


Abb. 82 APCI-Massenspektrum der Reaktion von Violursäure mit GG-Ether nach 24 h Reaktionszeit. Signal mit RT 33.8 min, Kationen.

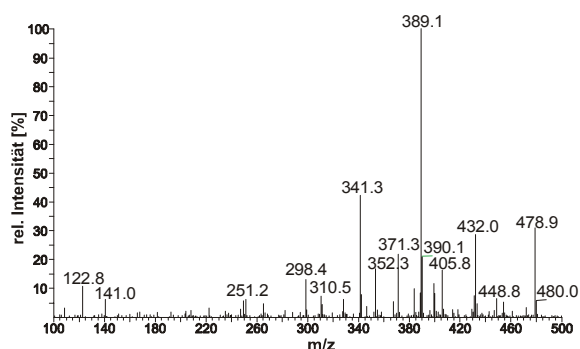


Abb. 83 APCI-Massenspektrum der Reaktion von Violursäure mit GG-Ether nach mehreren Wochen Reaktionszeit und 1 zu 10 Verdünnung. Signal mit RT 33.8 min, Kationen.

Da die Massensignale über der Masse der Ausgangssubstanz liegen, wurde durch Verdünnen der Probe getestet, ob infolge überhöhter Substratkonzentration ionisationsbedingte Addukte entstehen. Es konnte gezeigt werden, dass auch bei 10 fach geringerer Konzentration die selben Massen auftreten (Abb. 82 und 83).

Die Massen-Ladungsverhältnisse aller gefundenen Signale, auch derer bei Verwendung der im nächsten Abschnitt besprochenen Dimethylviolursäure als Mediator, sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Tab. 13 Massensignale der Umsetzung GG-Ether mit Vio- und Dimethylviolursäure				
Mediator	Substrat	RT [min]	Ionisierung	m/z
Violursäure	GG-Ether	30.0	Kationen	544, 515, 477*, 463, 458, 447, 442, 431*, 417, 415, 405*, 399, 389, 341, 299
			Anionen	526, 504, 476, 460*, 431, 387, 350
		31.5	Kationen	463, 338, 320, 303, 285*, 273*, 179, 137
		32.8	Kationen	474, 456, 409*
			Anionen	653, 456*
		33.8	Kationen	457, 432, 389*, 367, 341
		33.8 (24h)	Kationen	432*, 399, 389*, 367, 341
			Anionen	638*
		34.0	Kationen	656, 573*, 543
		35.7	Anionen	1077, 1001*, 953, 908, 652
Dimethylviolursäure	GG-Ether	31.6	Kationen	663, 463, 433, 421, 338, 303, 285*, 273, 179, 163, 137
		32.3	Kationen	534, 520, 505, 460*; 455, 440*, 412, 355, 299, 289, 210, 192, 154
			Anionen	548, 534*, 532, 531, 486, 457
		33.0	Kationen	474, 409*, 407, 317
		33.8	Kationen	656, 608, 555, 543, 518, 457*, 395, 319
			Anionen	638*
		34.5	Kationen	610, 592, 582, 573*, 562, 555, 543, 439
			Anionen	684*, 637
		35.5	Anionen	1077, 1001*, 953, 908, 652

* intensivstes Ion

Im anionischen Modus zeigen die Massenpeaks oftmals keine diskreten Signale, sondern eine Art Gaußsche Verteilungskurve für jeden Peak (Abb. 84). Aus diesem Grund ist der negative Modus nur bedingt zur Auswertung verwendet worden.

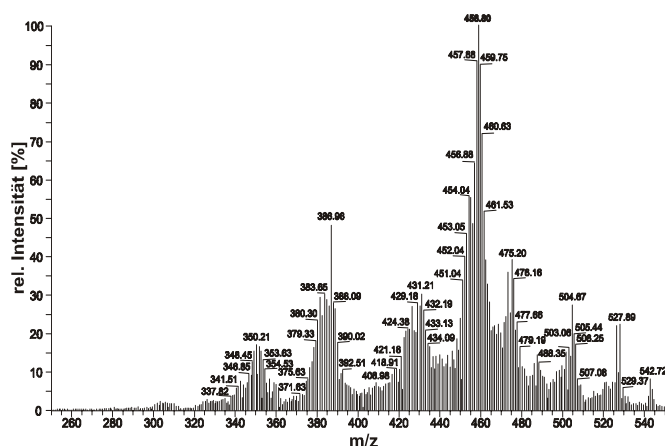


Abb. 84 APCI-Massenspektrum des Violursäure GG-Ether Komplex im negativen Ionisierungsmodus.

Der Vergleich mit den Reaktionsprodukten bei der Verwendung von Dimethylviolursäure ergibt das erwartete Bild. Bei dem ersten Signal mit einer Retentionszeit von 31.6 min handelt es sich um nicht umgesetztes Substrat (siehe auch Tabelle 13). Die angenommene Masse für das Mediator-Substrat-Addukt betrug 504 Masseneinheiten und dieses Produkt wurde bei einer Retentionszeit von 32.3 min eluiert. Das APCI-Massenspektrum der Adduktverbindung ist in Abb. 85 zu sehen, während das zeitabhängige TIC-Chromatogramm als Abb. 86 dargestellt ist.

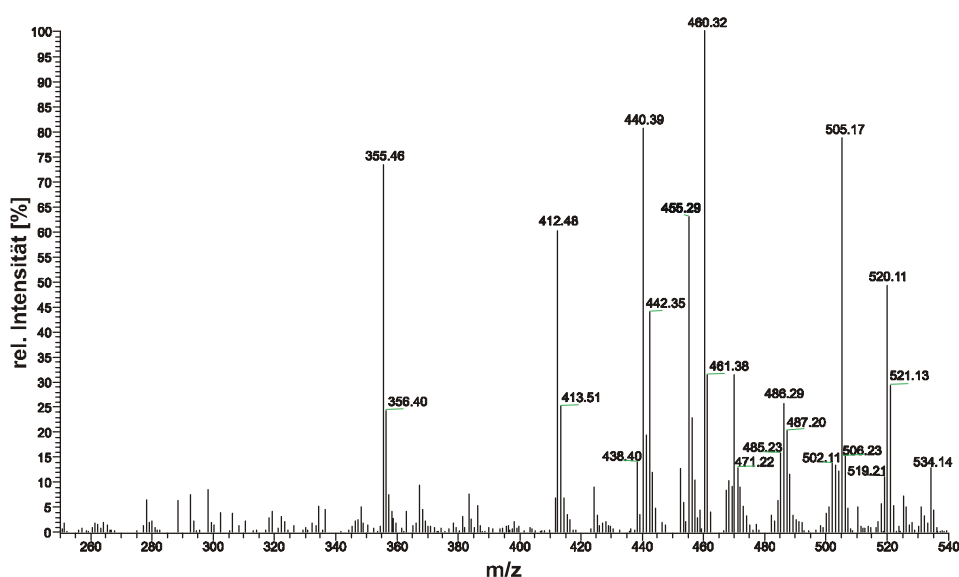


Abb. 85 APCI-Massenspektrum von dem Signal mit der Retentionszeit 32.3 der Reaktion von Dimethylviolursäureradikal mit GG-Ether im positiven Ionisierungsmodus (APCI).

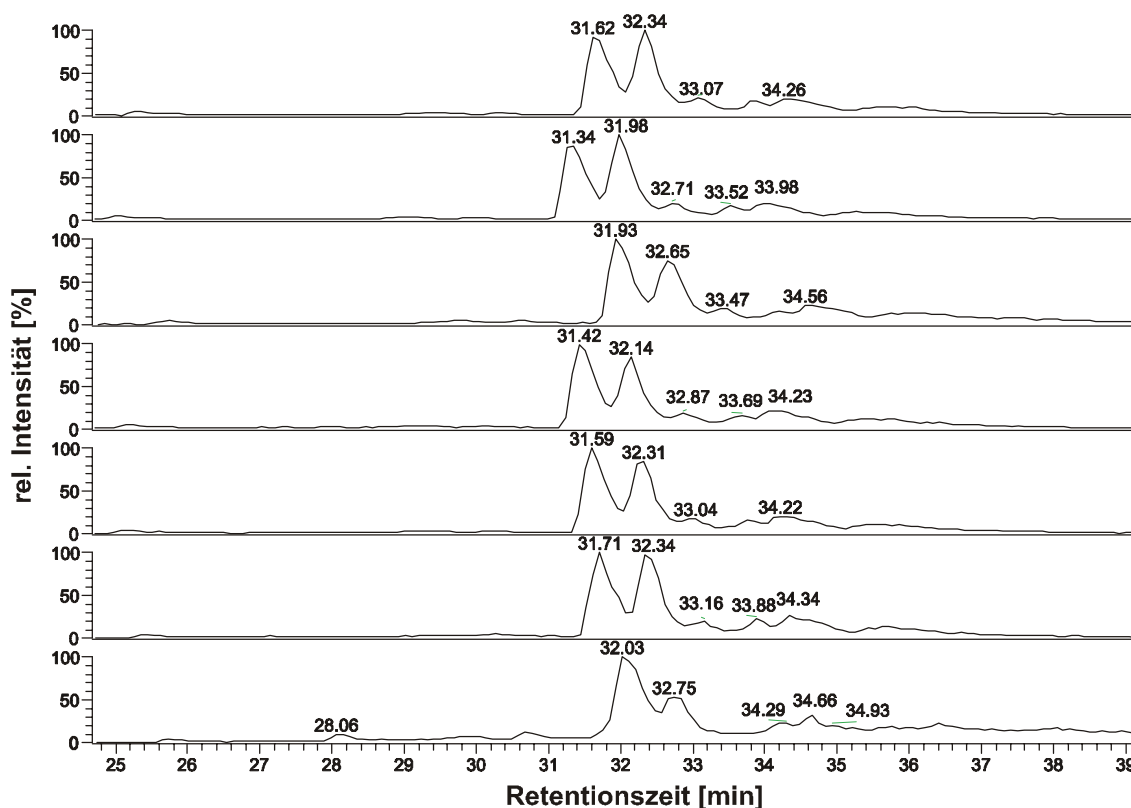


Abb.: 86 TIC-Chromatogramm der Reaktion von Dimethylviolursäureradikal mit Guajacolglycerin-guajacolether nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h Reaktionszeit (Kationen, APCI).

Das Massenspektrum zeigt den Komplex als protonierte Form mit einer Masse 505, was dem Violursäurefall entspricht, bei dem ebenfalls die protonierte Form das intensivere Signal darstellte. Die Intensität beträgt 78 % im Bezug auf das intensivste Signal bei 460 Masseneinheiten.

Die Intensität des Massenpeaks 460 nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit zu und ist bei der 24 h Messung das alleinig dominierende Signal mit einer um mindestens 70 % höheren Intensität als die Massen 355, 412 und 600. Der Vergleich zu den entsprechenden Violursäure Reaktionen zeigt, dass auch dort eine Masse von 460 im Komplex ein intensives Signal darstellt. Wenn sich bei beiden Mediatoren das gleiche Produkt einstellt, würde dies bedeuten, dass der Mediator gespalten würde und zwar derartig, dass die Methylierung der Dimethylviolursäure nicht mehr relevant wäre. Dies würde aber auch bedeuten, dass die zwischen beiden Aminogruppen gelegene Carbonylfunktion ebenfalls abgespalten werden muss, was einem Massenverlust von ungefähr 86 Masseneinheiten entspräche. Dieses wird nicht beobachtet, so dass davon ausgegangen werden muss, dass sich die Moleküle der Massen 460 im Fall von Violursäure und Dimethylviolursäure als Mediator nicht entsprechen. Wenn man von der Masse 460 28 Masseneinheiten abzieht (Massendifferenz zwischen Violur- und Dimethylviolursäure) dann kommt man zu einem Molekül von 432 Masseneinheiten. In Tabelle 13 und Abb. 83 ist zu sehen, dass die Masse 432 im Violursäurefall das intensivste Signal darstellt. Es wird davon ausgegangen, dass die Moleküle repräsentiert durch die Massen 460 und 432 egalisiert um die Massenunterschiede der Mediatoren die gleichen Moleküle darstellen.

Die unterschiedliche Lebensdauer beider Addukte wird durch die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion beeinflusst, welche als Spaltungsreaktion der Verbindung angesehen wird. Violursäure besitzt zwei Protonen an sekundären Aminogruppen, welche die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion durch Wechselwirkung mit Wassermolekülen positiv beeinflussen können. Die Substitution der Protonen durch Methylgruppen bewirkt eine Hydrophobisierung und erschwert damit die Hydrolyse.

Die späteren Peaks im TIC-Chromatogramm besitzen nur Bruchteile der Intensität der vorangegangenen Ionenströme. Die Signale mit einer Retentionszeit von 32.8 min im Violursäurefall bzw. 33 min bei der Dimethylviolursäure weisen im Massenspektrum gleiche Molmassen auf, so dass davon ausgegangen wird, dass es sich um mediatorunabhängige Produkte handelt. Die Molmassen liegen im Bereich von 400 bis 470 Masseneinheiten, d.h. ungefähr 100 Masseneinheiten über der Molmasse des Edukts. Dimere Substratprodukte sind unwahrscheinlich, da in diesem Fall Molmassen im Bereich von 600 Masseneinheiten erwartet würden. Es wird vermutet, dass Struktureinheiten des Mediators nach erfolgter Adduktspaltung am Molekül zurückbleiben und die Molmassenerhöhung bewirken. Wenn eine Spaltung im Bereich der Aminogruppen im Mediatormolekül angenommen wird, ergibt sich im Violursäurefall als "Abgangsgruppe" Harnstoff, im Dimethylviolursäurefall dementsprechend Dimethylharnstoff. Hierbei handelt es sich allerdings um reine Spekulation, da weder Harnstoff noch Dimethylharnstoff in den Untersuchungen gefunden wurde. Die zurückbleibende Atomgruppierung liegt im Bereich von ca. 100 Molmassen, würde aber sicherlich ihre Anordnung durch Umlagerungsreaktionen oder andere chemische Modifikationen verändern.

5.2.1.4 Veratrylalkohol

Mit dem Veratrylalkohol wird nun die erste nicht phenolische Substanz der Modellreihe untersucht. Aus den Elektronenspinresonanz- und Cyclovoltammetrie-Messungen ist bekannt, dass Iminoxidradikale mit dem Substrat eine in wenigen Minuten ablaufende Reaktion eingehen bzw. dass bei der Reaktion eine neue elektrochemisch aktive Substanz mit einem Oxidationspotential von ungefähr 1.1 V vs. SCE entsteht.

Die Versuche wurden wiederum nach der am Anfang des Kapitels beschriebenen Vorgehensweise jeweils mit Violursäure und Dimethylviolursäure als Mediator durchgeführt. Begonnen wird mit der Verwendung von Violursäure als Mediator. In Abb. 87 ist das zeitabhängige TIC-Chromatogramm der Reaktion von Violursäureradikalen mit Veratrylalkohol nach positiver APCI-Ionisierung abgebildet.

Zu erkennen sind nach 26.0 Minute Reaktionszeit ein definierter Peak, welcher wiederum den Zusammenschluß von Veratrylalkohol und Violursäureradikalen repräsentiert, sowie ein Signal mit einem starken „Tailing“, gespickt mit mehreren kleinen Maxima. Nach 24 h Reaktionszeit hat sich dieser breite Peak zu drei erkennbaren Signalen differenziert, wobei zwischen den Peaks noch nicht mehr aufgelöste Signale vermutet werden. Der Adduktpeak ist komplett verschwunden und bei einer ca. 2 Minuten späteren Retentionszeit ist ein neues Signal vorhanden.

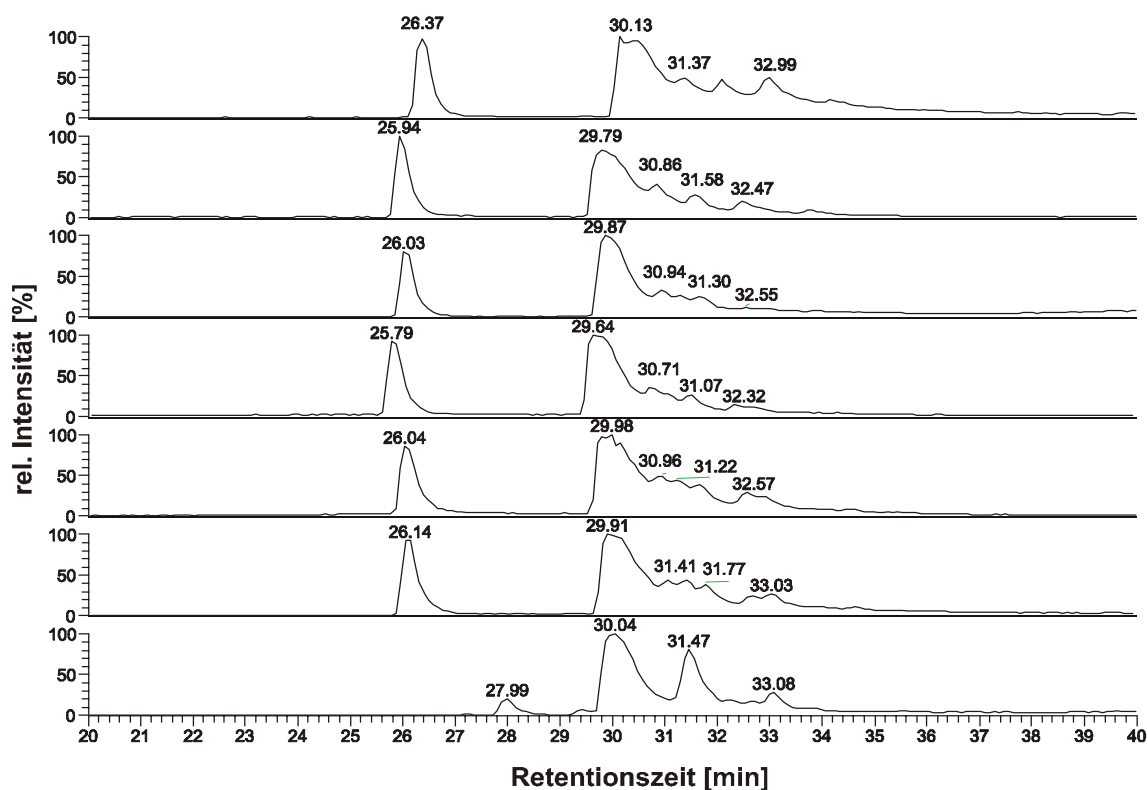


Abb. 87 TIC-Chromatogramm der Reaktion von Violursäureradikal mit Veratrylalkohol nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h Reaktionszeit; Kationen; APCI.

Die erwartete Masse für das Mediator-Substrat-Addukt beträgt 324 (Veratrylalkohol 168, Violursäureradikal 156). Diese Masse wird mit einer rel. Intensität von 25 % im Vergleich zu dem intensivsten Peak bei einer Masse von 306 gemessen, welcher durch intramolekulare Wasserabspaltung gebildet wird (Abb. 88).

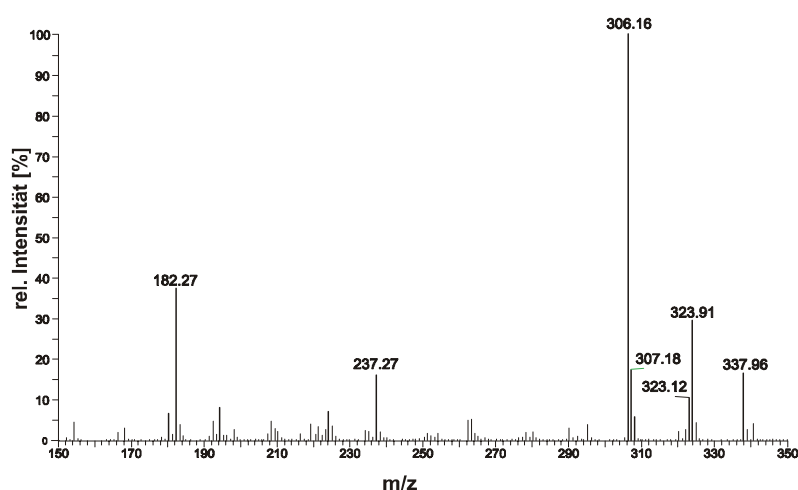


Abb. 88 APCI-Massenspektrum des Signals der Retentionszeit 26.0 min der Reaktion von Violursäureradikalen mit Veratrylalkohol (Kationen).

Da im negativen Ionisierungsmodus das Addukt nur mit einer Masseneinheit unterschied detektiert wird, kann nicht geklärt werden, ob die Masse 324 ein durch Protonierung, Oxidation oder durch die vorhergehende chemische Reaktion gebildetes Ion ist. Da eine phenolische Gruppierung im Substratmolekül nicht mehr vorhanden ist, kann der Angriff der Radikale nur am durch zwei Methoxygruppen aktivierten Benzolring, oder aber an der Benzylalkohol-Einheit erfolgen. Weiterhin ist auffällig, dass die erwartete Abspaltung der Benzylalkoholeinheit infolge Protonierung (Verlust von 17 Masseneinheiten) nicht beobachtet wird. Diese Reaktion hätte ausgehend vom Komplex 324 die Bildung einer Masse von 307 zufolge. Diese Masse wird zwar detektiert, gilt aber als erster Isotopenpeak der Masse 306. Dieser ist mit 18 % um 2 % höher als der theoretische Wert, was aber im Rahmen der Ungenauigkeit der Messmethode liegt, da infolge der unvermeidbaren Untergrundsignale genaue Isotopenmassenbestimmungen nicht möglich sind.

Das Signal bei 29.9 min Retentionszeit wird durch nicht umgesetzten Veratrylalkohol verursacht. Der intensivste Massenpeak wird, wie schon bei den Spektren der Reinsubstanzen besprochen, durch die Masse 151 verursacht. Das direkte Oxidationsprodukt mit der Masse 168 liegt in der rel. Intensität zwischen 20 und 40 %.

Da sich bei den Chromatogrammen der Reaktionszeit bis 60 min an den Edukt-Peak keine diskreten Signale mehr anschließen, wird die Produktanalyse mit der Messung nach 24 h Reaktionszeit fortgesetzt. Der Peak mit der Retentionszeit von 31.5 min wird durch die Masse 182 repräsentiert. Bei diesem Produkt kann ausgeschlossen werden, dass es sich um Veratrumssäure handelt, da diese bei einer Retentionszeit von 32.5 min eluiert und im positiven Ionisierungsmodus durch die Massen-Ladungsverhältnisse $183^+ [M+H]^+$ und $200 [M(H_2O)]^+$ repräsentiert wird. Formal wird die Masse 182 durch die Addition von 14 Masseneinheiten zur Eduktmasse verursacht. Dieses Verhalten ist bei der Umsetzung von Guajacol mit Violursäureradikalen ebenfalls beobachtet worden. In diesem Fall unterlag das gebildete Addukt einer durch die Ionisation bedingten Spaltung, wobei das kleinste stabile Fragment ebenfalls exakt 14 Masseneinheiten über der Eduktmasse lag. Die Annahme besteht darin, dass entweder ein Stickstoffatom, oder aber ein Sauerstoffatom bei gleichzeitiger Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen oder Protonen die Molmassenzunahme des Substrats bewirkt. Wie Tab. 14 entnommen werden kann, wird die Masse 182 bei 26.4 min Retentionszeit als Fragment der Adduktspaltung, sowie nach 24 h Reaktionszeit als eigenes Produkt mit der Retentionszeit 31.5 min detektiert. Die Energiezufuhr bei der Ionisierung bewirkt innerhalb kürzester Zeit praktisch das gleiche reaktive Verhalten wie bei Raumtemperatur nach 24 h.

Veratrumaldehyd wird nach einer Retentionszeit von 32.8 min eluiert und im Massenspektrum mit der Masse 167 als intensivstes Signal und 139 als Bruchstück nach erfolgter Kohlenmonoxidabspaltung detektiert. Nach 24 h Reaktionszeit ist der Aldehyd, welcher einer natürlichen Autoxidation durch Luftsauerstoff unterliegt kaum mehr zu messen. Es differenziert sich ein schwacher Peak mit der Retentionszeit 33 min heraus, welcher durch die Massen 223^+ , 240, 266 und 281 verursacht wird. Diese Massen werden auch bei der Reaktion von Violursäure mit Vanillylalkohol bei einer Retentionszeit von 31.5 min, sowie als Fragment der Ionisierung des

Vanillylalkohol-Violursäure-Komplexes bei 24 min Retentionszeit gemessen. Die Masse 223 wird allerdings nur sehr schwach in Verbindung mit dem Violursäure-Veratrylalkohol-Addukt detektiert. Eine stärkere Intensität wird bei 31.0 min, 31.7 min und 33 min bei den 1 min bis 60 min Reaktionszeitmessungen sowie, wie oben erwähnt bei 33 min und schwach bei 31.7 min in der Messung nach 24 h Reaktionszeit gemessen. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Moleküle mit den Massen 182 und 223 als Schlüsselverbindungen angesehen werden können, da sie bei den Reaktionen von verschiedenen Ligninmodellsubstanzen mit beiden Mediatoren als Produkte oder aber Fragmente auftauchen. Dieses Ergebnis zeigt allerdings auch, dass es höchstwahrscheinlich zu einer Spaltung der Violursäureeinheit in Verbindung mit der Hydrolysereaktion der Adduktverbindung kommt. Eine Zusammenfassung der im Fall von Violursäure als Mediator gefundenen Molekülmassensignale wird in Tab. 14 gegeben.

Tab. 14 Massensignale der Umsetzung von Veratrylalkohol mit Violur- und Dimethylviolursäure				
Mediator	Substrat	RT [min]	Ionisierung	m/z
Violursäure	Veratrylalkohol	26.4	Kationen	338, 324, 306*, 237, 182
			Anionen	390, 323*
		30.0	Kationen	246, 168, 151*
		31.5 (24h)	Kationen	182*
		32.8	Kationen	167*
		33.0 (24h)	Kationen	281, 266, 240, 223*
Dimethylviolursäure	Veratrylalkohol	29.3	Kationen	366, 352, 334*, 320, 306, 290, 182
			Anionen	351*, 288.5, 276
		30.0	Kationen	246, 168, 151*
		31.5	Kationen	182*
		33.0	Kationen	336*, 318, 306, 290, 274, 235, 191, 167

Im negativen Ionisierungsmodus ist nur die Adduktverbindung mit der Retentionszeit 26.4 min zu ionisieren.

Das TIC-Chromatogramm der analogen Umsetzung mit Dimethylviolursäure ist in Abb. 89 dargestellt. Die Signale sind im Gegensatz zur Violursäurereaktion schlechter aufgetrennt.

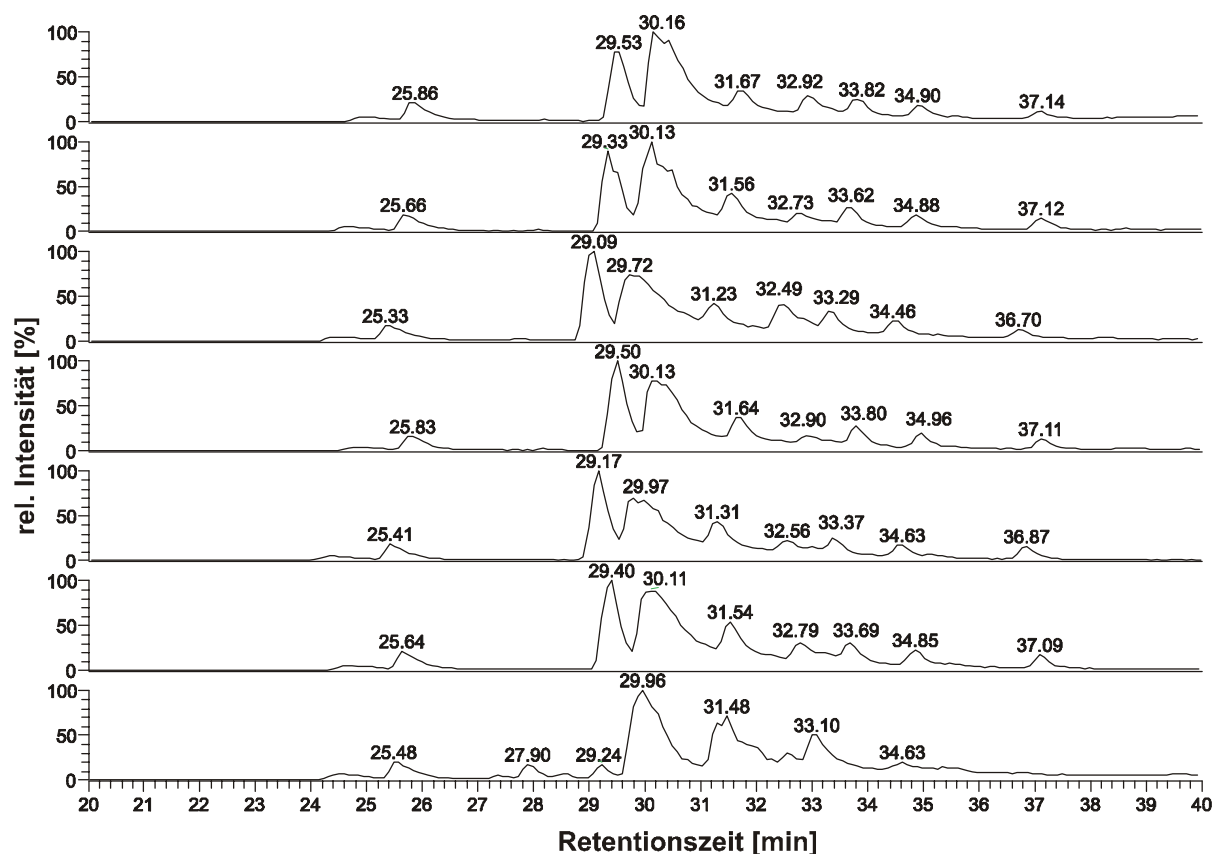


Abb. 89 TIC-Chromatogramm der Reaktion von Dimethylviolursäureradikal mit Veratrylalkohol nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h Reaktionszeit (Kationen, APCI).

Der signifikanteste Unterschied zu den vorher vorgestellten Reaktionen von Dimethylviolursäure mit phenolischen Ligninmodellsubstanzen stellt die Stabilität des Substrat-Mediator-Addukts dar, das nach einer Laufzeit von 29.3 min eluiert wird. Nach 24 h Reaktionszeit ist der Komplex kaum mehr nachweisbar, was im Gegensatz zu den phenolischen Modellsubstanzen steht, bei welchen die Lebensdauer weit länger war. Das gemessene Massen-Ladungsverhältnis entspricht mit 352 dem erwarteten (Abb. 90). Die rel. Intensität des Signals beträgt 90 % im Vergleich zum intensivsten Signal mit der Masse 334. Dies entspricht wiederum dem intramolekularen Verlust eines Wassermoleküls. Die durch Ionisation bedingte Abspaltung der Benzylalkoholgruppe wird auch in diesem Fall nicht beobachtet. Die negative Ionisierung des Addukt-Signals ergibt ein zur positiven Ionisierung um eine Masseneinheit verringertes Molekulargewicht, so dass die analoge Problematik zur der Violursäurereaktion besteht.

Das nicht umgesetzte Edukt wird nach 30 min Laufzeit eluiert. Die Massenanalyse entspricht dem Violursäurefall. Das Signal mit der Retentionszeit 31.5 min wird durch die Masse 182 verursacht was eine Analogie zu der Violursäureumsetzung darstellt. Ebenso verhält es sich mit dem Signal nach 32.8 min Laufzeit, was mit der Masse 167 dem Aldehyd als Oxidationsprodukt des Veratrylalkohols entspricht.

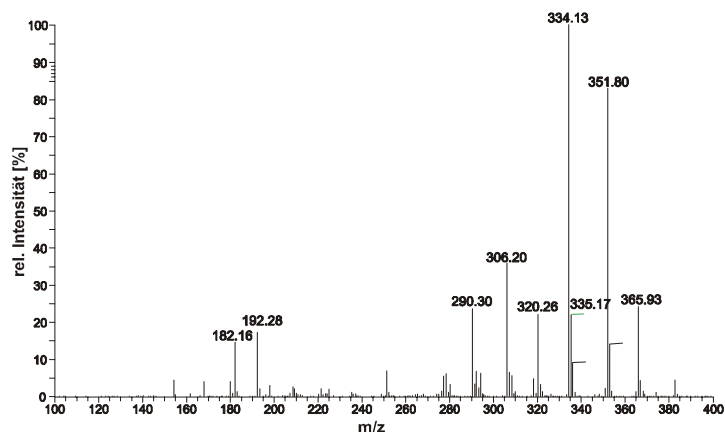


Abb. 90 APCI-Massenspektrum des Signals mit der Retentionszeit 29.3 min aus Abb. 53

5.2.1.4 Guajacolglycerinether

Der Intensitätsverlauf des Radikalsignals bei der Zugabe von Guajacolglycerinether zu Violursäureradikalen hat eine langsame Abnahme der Radikalmenge zur Folge, was für eine relativ langsame Reaktion spricht. Die cyclovoltammetrischen Messungen haben gezeigt, dass eine unbekannte elektrochemisch aktive Verbindung entsteht. Es wurde vermutet, dass es sich bei dieser Verbindung, analog zum Veratrylalkohol, um ein Reaktionsintermediat zwischen den Violursäureradikalen und der Ligninmodellsubstanz Guajacolglycerinether handelt. In Abb. 91 ist das TIC-Chromatogramm dargestellt, wo zwei dominante Signale sichtbar sind. Bei dem aus zwei Peaks bestehenden Signal mit der Retentionszeit 26.3 min handelt es sich um den erwarteten Komplex mit einem Molekülmassen-Ladungsverhältnis von 354. Da die Molekülmasse beider Signale identisch ist, sie aber einen geringen Retentionszeitunterschied aufweisen, was auf unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionswechselwirkungen mit der stationären bzw. mobilen Phase infolge unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften hindeutet, wird davon ausgegangen, dass es sich um Konstitutionsisomere handelt. Da die Aufspaltung der Signale im UV/Vis-Chromatogramm wesentlich differenzierter dargestellt ist, als dies im abgebildeten TIC-Chromatogramm der Fall ist, kann ausgeschlossen werden, dass es sich hier um eine Ionenstromschwankung handelt, wie sie z.B. durch Intensitätsschwankungen des Lösungsmittelsprays auftreten kann.

Das den Komplexpeak repräsentierende Massenspektrum ist in Abb. 92 abgebildet. Der einzig dominierende Peak besitzt das Massen-Ladungsverhältnis von 354, was dem direkten Zusammenschluss von Violursäureradikal der Masse 156 und der Modellsubstanz (Masse 198) entspricht. Die negative Ionisierung ergibt die Masse 353 für das Addukt, was wiederum bedeutet, dass entweder die positive oder aber die negative Ionisierung durch direkte Oxidation bzw. Reduktion des Produkts entstanden ist. Wesentlich kleinere Signale werden noch im Bereich von ± 18 Masseneinheiten gefunden, wobei es sich um Hydratkomplexe handelt. Bei dem zweiten großen Signal mit der Retentionszeit 30.7 min wird nicht umgesetztes Substrat

eluiert, welches Massensignale von 199 als protoniertes Molekölion und 216 als direktes Oxidationsprodukt, komplexiert mit einem Molekül Wasser, ergibt. Im negativen Ionisierungsmodus ergibt sich für den Guajacolglycerinether kein Ionenstrom.

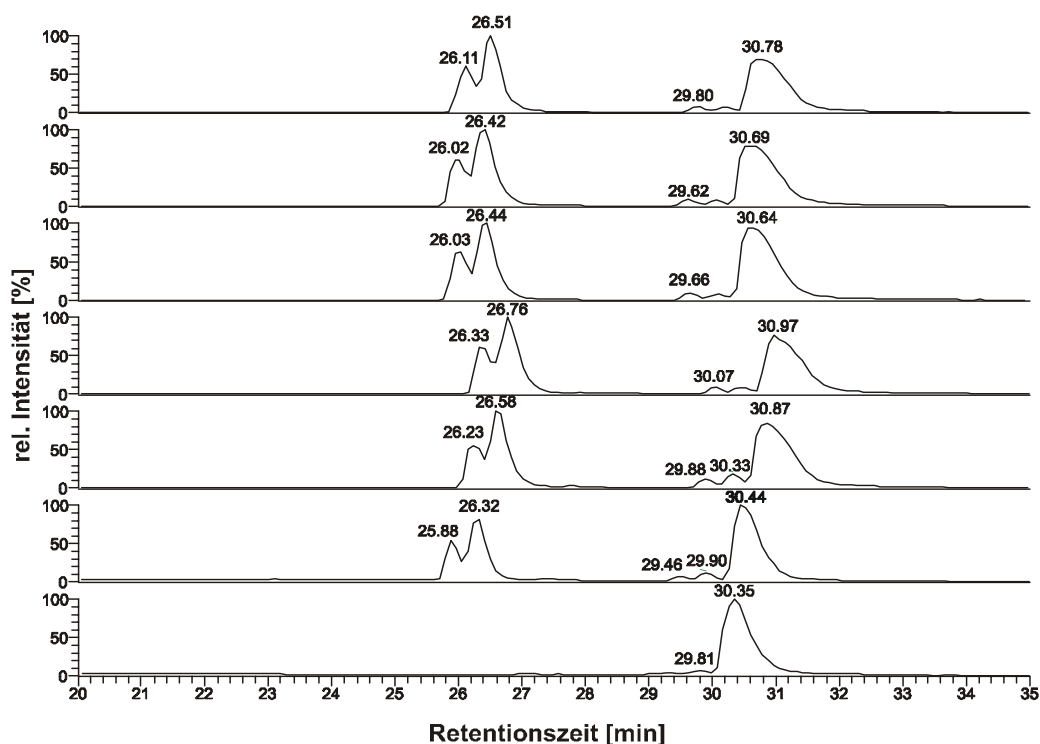


Abb. 91 TIC-Chromatogramm der Reaktion von Violursäureradikal mit Guajacolglycerinether nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h Reaktionszeit; APCI-Ionisierung im positiven Modus.

Die kleineren Signale im Bereich von 29.5 bis 30.4 min werden hauptsächlich durch die Massen 354, 311 und 232 verursacht. Zusammenfassend sind alle Signale in Tab. 15 zusammengestellt.

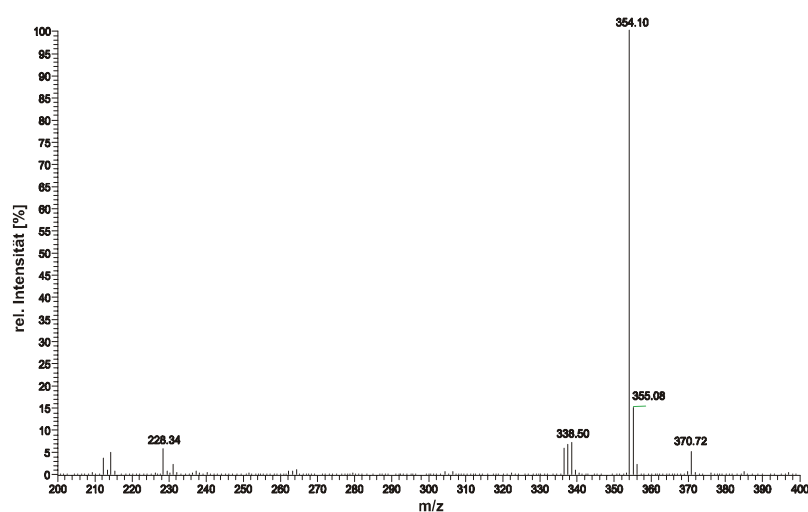


Abb. 92 APCI-Massenspektrum des Signals mit 26.3 min Retentionszeit der Reaktion von Violursäureradikal mit Guajacolglycerinether im positiven Ionisierungsmodus.

Tab. 15 Massensignale der Umsetzung von Guajacolglycerinether mit Violur- und Dimethylviolursäure				
Mediator	Substrat	RT [min]	Ionisierung	m/z
Violursäure	Guajacolglycerinether	26.1	Kationen	354*, 338, 337, 336
			Anionen	705, 353*
		26.5	Kationen	354*, 338, 337, 336
			Anionen	705, 353*
		29.8	Kationen	444, 354, 311, 232*, 213
		29.8	Kationen	444, 354, 311, 232*
		30.7	Kationen	216*, 199
Dimethylviolursäure	Guajacolglycerinether	29.7	Kationen	382*, 366
			Anionen	761, 427, 381*
		30.7	Kationen	216*, 199
		33.0	Kationen	399, 232, 214*, 213, 142

Wie Tabelle 15 zu entnehmen ist, verhält sich Dimethylviolursäure in analoger Weise zur Violursäure. Das Mediator-Substrat-Addukt wird mit 29.7 min ca. 3 min später als das entsprechende Violursäureaddukt eluiert. Die Masse ist mit 382 um 28 Masseneinheiten höher, was dem unterschiedlichen Molekulargewicht beider Mediatoren entspricht. Das UV-Spektrum zeigt allerdings, dass die Produktverteilung der gebildeten Konstitutionsisomere nicht so gleich ist wie im Fall von Violursäure, was wahrscheinlich an dem größeren sterischen Anspruch der Dimethylviolursäure infolge der Methylierung liegt. Bei Verwendung der negativen Ionisierung wird das Mediator-Substrat Addukt mit einem Massen-Ladungsverhältnis von 381 detektiert. Das Addukt stellt neben der Dimethylviolursäure und der Dimethylnitrobarbitursäure die einzige kationisch ionisierbare Substanz in der Reaktionslösung dar. Auf eine Darstellung der Spektren und der Chromatogramme wird aufgrund des absolut analogen Erscheinungsbilds, im Vergleich zu den Chromatogrammen und Spektren der Violursäurereaktion, diesmal verzichtet.

5.2.1.6 Veratrylglycerin-guajacol-Ether

Die Modellsubstanz entspricht dem vorher schon besprochenen Guajacolglycerin-guajacol-Ether, bis auf die Substitution der Phenolgruppe einer Guajacoleinheit durch eine Methoxygruppe, was zu einer Veratryluntereinheit führt. Veratrylglycerin-guajacol-Ether stellt die einzige der untersuchten Modellsubstanzen dar, bei der das erwartete Mediator-Substrat-Addukt nur in sehr geringer Menge zu detektieren ist.

Wie im nachfolgenden TIC-Chromatogramm (Abb. 93) sichtbar ist, wird das Spektrum von zwei großen Signalen dominiert.

Das erste Signal mit der Retentionszeit 33.4 min und erwarteter Masse von 334 ist nicht umgesetztes Edukt. Durch die zahlreichen funktionellen Gruppen im Molekül und die gute Stabilisierung von ionisierten Zuständen durch mögliche mesomere Grenzstrukturen zeigt das Molekül nach erfolgter APCI-Ionisierung eine Fülle von Ionensignalen in den unterschiedlichsten Massenbereichen wie Abb. 94 entnommen werden kann.

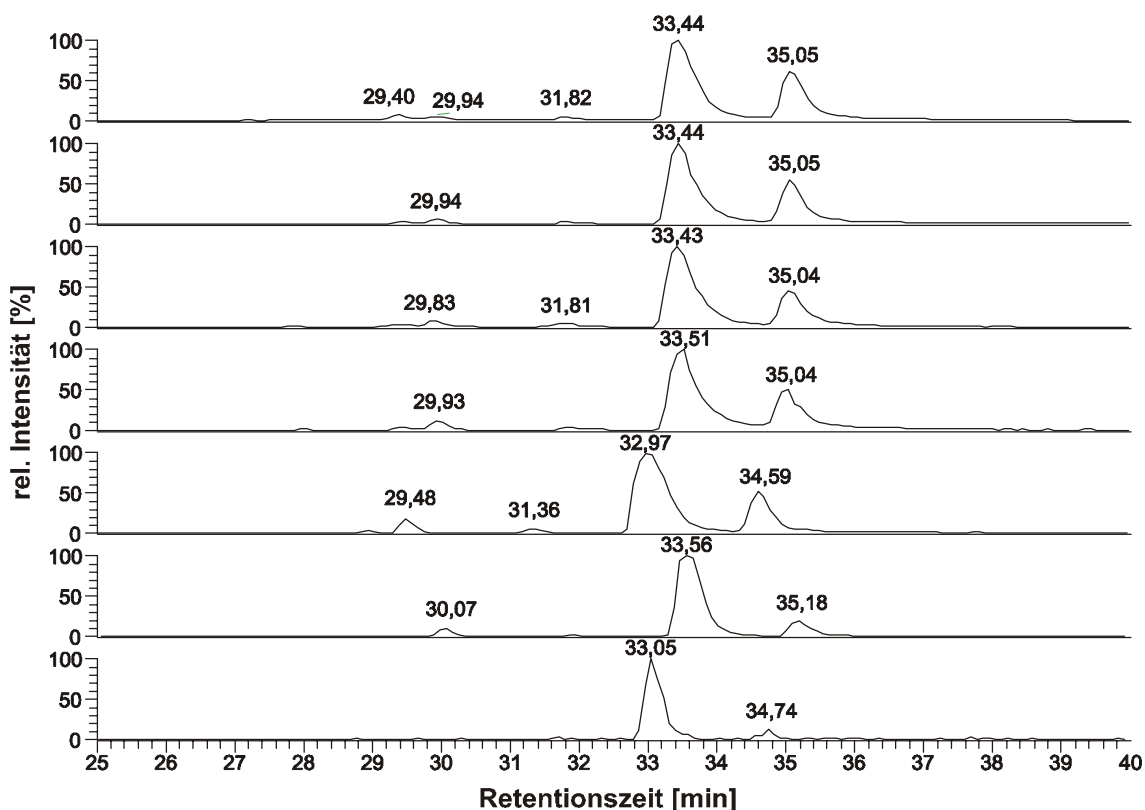


Abb. 93 TIC-Chromatogramm der Reaktion von Violursäureradikal mit Veratrylglycerin-guajacol-Ether nach 1, 2, 5, 10, 20, 60 min und 24 h Reaktionszeit. Messmethode war eine APCI-Ionisierung im positiven Modus.

Die intermolekularen Wechselwirkungen während der Ionisierung können durch starke Verdünnung der Probe vermieden werden (Abb. 95), was in den meisten Fällen dazu führt, dass Nebenprodukte nicht mehr sichtbar sind. Aus diesem Grund wurden die Komplexsignale in Kauf genommen, da das Eduktspektrum sehr leicht von den Produktspektren unterschieden werden kann.

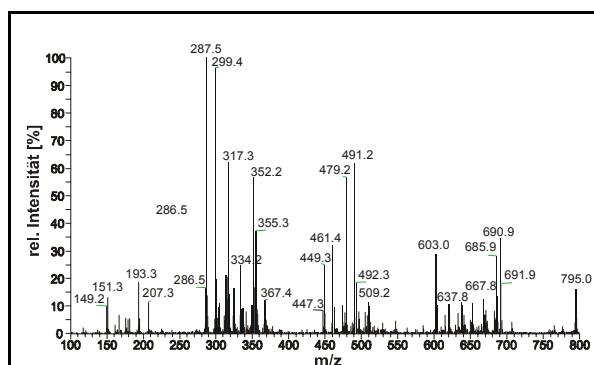


Abb. 94 APCI-Massenspektrum von dem Edukt signal der Reaktion von VG-Ether mit Violursäureradikalen. Konzentration 5mM, positiver Ionisierungsmodus.

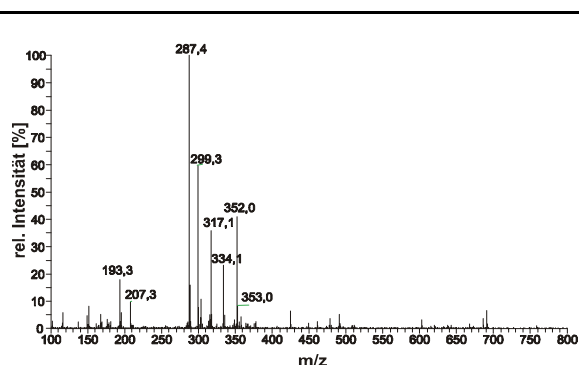


Abb. 95 APCI-Massenspektrum von VG-Ether im positiven Ionisierungsmodus in 0.5 mM Konzentration.

Das zweite große Signal wird nach einer Retentionszeit von 35.1 min eluiert und wird hauptsächlich durch die Masse 333 repräsentiert (Abb. 96). Effektiv hat sich das Molekulargewicht im Vergleich zum Edukt um nur eine Einheit erhöht, was eine Änderung der Parität zu Folge hat. Die bestehenden Möglichkeiten in Bezug auf die Stickstoffregel für Massenspektrometrie sind nun, dass es sich entweder um ein Kation mit ungerader Elektronenanzahl handelt, was eine ungerade Anzahl an Stickstoffatomen anzeigt, oder aber es handelt sich um ein durch Protonierung entstandenes Ion mit gerader Elektronenanzahl, bei dem die ungerade Masse eine gerade Anzahl von Stickstoffatomen anzeigt.

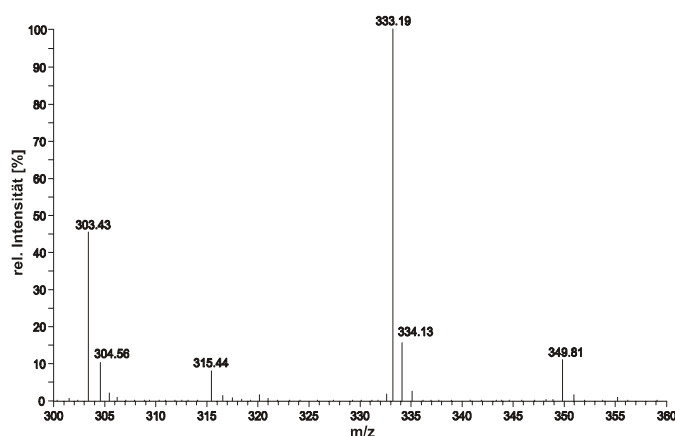


Abb. 96 APCI Massenspektrum der Substanz mit der Retentionszeit 35.1 min der Reaktion von VG-Ether mit Violursäureradikalen im positiven Modus.

In diesem Fall wird allerdings davon ausgegangen, dass der Molekülionenpeak der Substanz bei 350 Masseneinheiten liegt, und der Peak von 333 Masseneinheiten durch die Abspaltung einer Hydroxygruppe nach erfolgter Protonierung zustandekommt. Das detektierte Ion der Masse 350 entspricht zwar nur 11 % des Ionensignals der Masse 333, wenn man allerdings bei beiden Signalen die Intensität des ersten Isotopenpeaks rel. zum Hauptsignal vergleicht, sind diese

ungefähr gleich. Dies entspricht der Tatsache dass sich beide Massen nur um eine Hydroxygruppe unterscheiden und das erste Sauerstoffisotop mit der Masse 17 nur zu 0.04 % und das zweite Isotop mit der Masse 18 nur mit 0.2 % natürlicher Häufigkeit auftaucht, was zu keiner nennenswerten Intensitätsänderung führt. Die natürliche Häufigkeit des Deuteriums liegt bei 0.015 % und kann ebenfalls vernachlässigt werden. Die Substanz der Molekülmasse 350 entspricht der Eduktmasse + 16 Masseneinheiten (Sauerstoff), was den Beobachtungen bei vorher besprochenen Modellsubstanzen entspricht. Die Intensität des Signals ändert sich mit fortschreitender Reaktionsdauer. Im Vergleich zum Eduktsignal wird diese immer geringer, so dass nach 24 h Reaktionsdauer nur noch ca. 35 % des Signals vorhanden sind.

Tab. 16 Massensignale der Umsetzung von Veratrylglycerin-guajacol-Ether mit Violur- und Dimethylviolursäure

Mediator	Substrat	RT [min]	Ionisierung	m/z
Violursäure	Veratrylglycerin-guajacol-Ether	29.4	Kationen	507, 490, 489, 472*, 424, 160, 117
			Anionen	556, 488*, 473, 472
		29.9	Kationen	507, 489, 472*, 446, 424, 403
			Anionen	556, 488*, 473, 472
		30.4(24h)	Anionen	395*
		31.7	Anionen	743, 697, 547, 530, 491, 445, 395*, 349
		31.7(24h)	Anionen	530*, 484, 395, 349
		33.3	Kationen	795, 691, 603, 491, 479, 461, 355, 352*, 334, 317, 299*, 287*, 193, 151
		verdünnt		352, 334, 317, 299, 287*, 193
		33.8(24h)	Anionen	379*
		35.0	Kationen	350, 333*, 303
Dimethylviolursäure	Veratrylglycerin-guajacol-Ether	31.4	Kationen	518*, 502, 500
			Anionen	562*, 546, 516*, 502, 500
		32.4	Kationen	517, 500*, 482, 452
			Anionen	562*, 517*, 516, 500, 498
		33.1(24h)	Anionen	652*; 651*; 594, 490, 379, 181, 113
		33.3	Kationen	691*, 686, 603, 491, 479, 352*, 334, 317, 299*, 287*, 193, 151
			Anionen	514, 379*
		33.8	Anionen	562*, 516, 486, 395, 388, 207
		34.2(24h)	Anionen	546, 501*
		34.8	Kationen	350, 333*, 303

Wie einleitend erwähnt, sind die Adduktpeaks dieser Umsetzung im positiven Modus nur sehr schwach sichtbar. Die negative Ionisierung führt zu besser sichtbaren Ionenströmen, da das Untergrundrauschen im anionischen Modus um eine bis zwei Potenzen geringer ist. Der erste Adduktpeak wird bei der Retentionszeit 29.4 min eluiert; 0.5 min später wird ein weiterer Stoff von der Säule eluiert, dessen Massen nach Vergleich der Massenspektren mit dem Adduktpeak bei 29.4 min Retentionszeit übereinstimmen. Der einzige Unterschied liegt darin, dass das direkte Oxidationsprodukt des Addukts mit einer Masse von 490 im zweiten Signal nicht mehr detektiert wird, sondern nur noch die Masse 489, welche allerdings im ersten Peak (RT 29.4 min) ebenfalls schon eine annähernd gleich große Intensität wie die Masse 490 hat. Der intensivste Peak wird durch die Masse 472 dargestellt, was der erwarteten Komplexmasse von 490 nach einer intramolekularen Wasserabspaltung oder aber der Masse 489 nach einer durch Protonierung induzierten Abspaltung einer Hydroxygruppe entspricht. Eine vollständige Liste der erhaltenen Peaks kann Tabelle 16 entnommen werden. Im negativen Ionisierungsmodus zeigen beide Peaks Massensignale, die eine Einheit unter dem Positiven liegen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich wie im Fall von Guajacolglycerinether um Konstitutionsisomere handelt, die durch zwei für den radikalischen Angriff verfügbare Stellen im Molekül entstehen und physikalisch verschiedene Eigenschaften aufweisen. Es besteht allerdings ebenfalls die Möglichkeit, dass es sich um dasselbe Produkt bei unterschiedlichen Umlagerungszuständen während eines dynamischen Prozesses handelt. Was allerdings dagegen spricht ist die Tatsache, dass nach der Flüssigkeitschromatographie zwei getrennte Signale und nicht ein verschmiertes Signal beobachtet wird, da die Prozesse auch während der chromatographischen Trennung weiterlaufen würden. Während fortschreitender Reaktionsdauer erfahren beide Signale eine Veränderung. Während die Intensität des Peaks mit der Retentionszeit 29.4 nach 24 h auf weniger als 10 % seiner ursprünglichen Intensität absinkt, nimmt die des zweiten Peaks zu und erreicht zwischen 60 min und 240 min den Maximalwert, um nach 24 h wieder auf ca. 80 % der Anfangsintensität abzusinken. Die Intensitätsbestimmungen wurden mit Hilfe des UV-Spektrums vorgenommen, da eine Quantifizierung der Massenspektren nur mit internem Standard möglich ist, und auch relative Aussagen wegen der Schwankung des Ionenstroms sehr ungenau sein können.

Dimethylviolursäure zeigt erwartungsgemäß ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich Veratrylglycerin-guajacol-Ether. Das erwartete Substrat-Mediator-Addukt Signal ist im Vergleich zu den anderen Modellsubstanzen nur sehr schwach detektierbar, wobei die besseren Ergebnisse im anionischen Modus erzielt werden. In Abb. 97 sind die TIC-Chromatogramme der Reaktion von Dimethylviolursäure mit Veratrylglycerin-Guajacol-Ether nach 2 min, 60 min und 24 h Reaktionszeit jeweils im anionischen und kationischen Ionisierungsmodus abgebildet. Auf der Ordinate ist eine absolute Intensität in einer für alle Chromatogramme gleichen Skala abgebildet. Auf diese Weise sind die gemessenen Ionenströme direkt miteinander vergleichbar. Trotz des um drei Zehnerpotenzen geringeren Ionenstroms sind die anionischen Signale besser erkennbar als die kationischen. Dies gilt auch für den Fall wenn die großen Peaks im positiven Modus ausgeblendet werden, da dann das Untergrundrauschen viel stärker hervortritt.

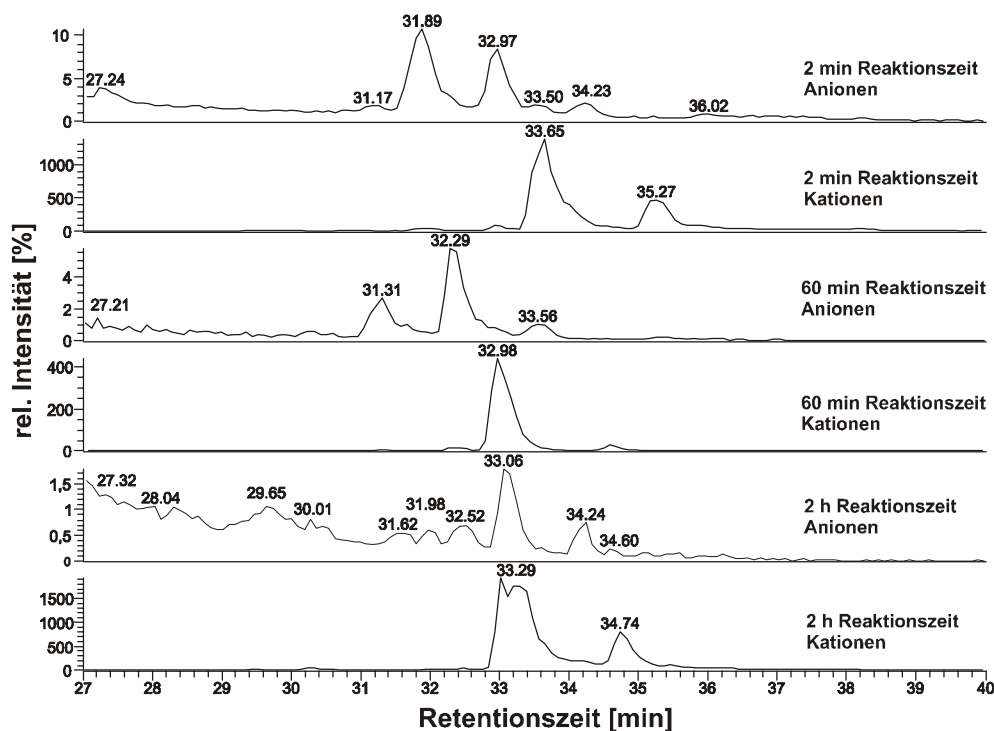


Abb. 97 TIC-Chromatogramme der Reaktion von Dimethylviolursäureradikalen mit Veratrylglycerin-Guajacol-Ether nach 2 min, 60 min und 24 h Reaktionszeit jeweils im negativen und positiven Ionisierungsmodus.

In Abb. 97 und Tab. 16 ist wiederum erkennbar, dass es zwei Signale gibt, die bei einer Retentionszeit von 31.4 und 32.4 min eluieren und sehr große Übereinstimmung in den detektierten Massen der jeweiligen Massenspektren zeigen (Abb. 98,99). Das zweite Signal zeigt in den Spektren ebenfalls den bei Violursäure gefundenen Effekt, dass sich die Molekülmassen teilweise um eine Masseneinheit (zu kleineren Werten) unterscheiden. Dies wird für den positiven, sowie für den negativen Ionisierungsmodus gefunden. Die im UV/Vis-Spektrum bei 385 nm Wellenlänge beobachtete zeitliche Veränderung der Intensität beider Signale verhält sich ähnlich wie im Violursäurefall. Das erstere beider Signale erreicht nach ca. 20 min Reaktionszeit einen Maximalwert und sinkt dann ab, so dass nach 12 h noch ca. 15 % des Maximalwerts vorhanden sind, nach 24 h ist die Menge nicht mehr zu detektieren. Das zweite Signal erreicht zwischen 60 min und 4 h einen Maximalwert, um dann nach 24 h auf ca. 13 % des Werts nach 60 min abzusinken. Die gebildeten Komplexe sind im Vergleich zu Komplexen zwischen Dimethylviolursäureradikalen und den anderen verwendeten Ligninmodellsubstanzen extrem instabil. Nach 33 min wird nicht umgesetztes Edukt eluiert, dessen Massensignale natürlich der Violursäurereaktion entsprechen, da das Substrat identisch ist. Nach 34.8 min wird eine Substanz eluiert, welche im Massenspektrum sehr dominant die Masse 333 anzeigt. Das gleiche Signal wird auch bei Verwendung von Violursäure als Mediator gefunden, was dafür spricht, dass es sich um ein reines Substratprodukt der Reaktion handelt, oder aber Struktureinheiten des Mediators involviert sind, wo zwischen den beiden Mediatoren kein struktureller Unterschied besteht. Es wird vermutet, dass die Masse 333, wie bei der analogen Violursäure Reaktion beschrieben, durch die Abspaltung einer Hydroxygruppe nach erfolgter Protonierung aus

dem Molekül mit der Masse 350 entsteht, was der Eduktmasse plus einem Sauerstoffatom entspricht.

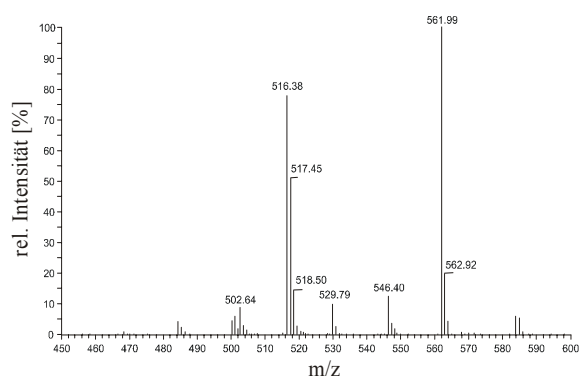


Abb. 98 APCI-Massenspektrum des Signals mit RT=31.4 min der Reaktion von VG-Ether mit DMVio im negativen Ionisierungsmodus

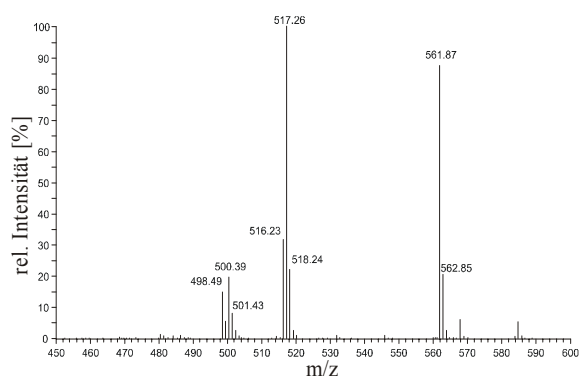


Abb. 99 APCI-Massenspektrum des Signals mit RT=32.4 min der Reaktion von VG-Ether mit DMVio im negativen Ionisierungsmodus

Im UV/Vis-Spektrum zeigt das Molekül keine Absorption bei 385 nm Wellenlänge, kann aber bei 254 nm detektiert werden. Die Konzentration des Produkts ist nach einer Minute Reaktionszeit am größten und nimmt dann langsam ab, so dass nach 24 h noch ca. 50 % detektiert werden können.

Zusammenfassend gilt für die Ligninmodellsubstanz Veratrylglycerol-guajacol-Ether zu sagen, dass diese Verbindung dem Verhalten der Pulpe an Stellen wo keine phenolischen Gruppen vorhanden sind wahrscheinlich am nächsten kommt. Dies liegt vor allem daran, dass sich durch die Größe des Moleküls und die damit mögliche Resonanzstabilisierung von Übergangszuständen Reaktionsmöglichkeiten ergeben, welche in den monomeren Modellsubstanzen nicht möglich sind. Dies gilt besonders für sekundäre Reaktionen die nach dem primären Reaktionsschritt des Radikals mit dem Substrat stattfinden und nach dem bisherigen Wissensstand geprägt sind durch Umlagerungsreaktionen, Hydrolysereaktionen sowie Autoxidationsreaktion infolge Luftsauerstoff in der Lösung. Diese führen letztendlich zu der Depolymerisation der Ligninfragmente. Das Ergebnis ergibt einen Hinweis darauf, dass die Stabilität der gebildeten Addukte im Fall von Pulpe als Substrat an nicht phenolischen Stellen ähnlich gering, oder noch geringer als im Fall von Veratrylglycerin-guajacol-Ether sein könnte. Ein Nachweis der Adduktbildung an Pulpefasern ist allerdings enorm schwierig, wenn nicht sogar unmöglich.

5.3 DISKUSSION DER LC-MS UNTERSUCHUNGEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER ESR- UND ELEKTROANALYTISCHEN METHODEN

5.3.1 Zielsetzung

Ziel der Reaktionsführung war es, einen Einblick in die Reaktion von aktivierten Mediatoren mit Ligninmodellsubstanzen zu bekommen. Es sollte geklärt werden welche Reaktionen dafür verantwortlich sind, dass nach der RDE-voltammetrisch bestimmten Regenerationsrate 30-50 % der Radikale sich nicht regenerativ verhalten. Weiterhin steht die Frage im Mittelpunkt welche Produktspezies für die intensive Verfärbung der Ligninmodellsubstanzen verantwortlich sein könnten. Weiterhin wurde versucht, die primären Reaktionsstellen der Radikale an den Modellsubstanzen und damit auch an den Zellstofffasern zu lokalisieren, um damit auch eine Begründung für die im Vergleich zu anderen Mediatoren guten Delignifizierungsergebnisse der Violursäurederivate zu erhalten. Durch den zeitabhängigen Charakter der Untersuchungen sollten neben dem Augenmerk auf die primäre Radikalreaktion auch Informationen über sekundäre Reaktionen wie z.B. Hydrolysereaktionen erhalten werden. Weitläufiges Ziel ist es, verschiedene Mediatoren für die elektrochemische Delignifizierung, mechanistisch gegeneinander abzugrenzen, um somit durch sukzessive Anwendung unterschiedlicher Mediatoren eine verbesserte Bleichung bei verringertem Chemikalieneinsatz zu entwickeln.

Die Vorgehensweise zu Klärung dieser Sachverhalte war der Einsatz von zwei strukturell sehr ähnlichen Mediatoren mit unterschiedlichen Molekülmassen, der Violursäure ($M=157$ g/Mol) und der Dimethylviolursäure ($M=185$ g/Mol). Aus vorherigen Untersuchungen [26] ist das bezüglich der delignifizierenden Wirkung gleiche Verhalten beider Mediatoren bekannt. Durch ESR-Untersuchungen konnte ebenfalls verifiziert werden, dass die aktive Spezies, sprich das Radikal, eine ähnliche Spindichteverteilung über das Molekül besitzt, sowie dass die Lebensdauer der Radikale unter den gewählten Versuchsbedingungen nahezu gleich sind. Die Cyclovoltammetrischen Ergebnisse befanden auch ein nahezu identisches Oxidationspotential beider Mediatoren im gewählten System, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass sich die gleichen primären Reaktionen bei beiden Mediatoren abspielen.

Durch den Vergleich der massenspektrometrischen Signale sollte nun zwischen substratspezifischen Produkten und mediatorspezifischen Produkten unterschieden werden, da die mediatorspezifischen Produkte sich, je nach Mediator um die Molekülmasse 28 unterscheiden, während die substratspezifischen Produkte die selben Molekülmassen unabhängig vom Mediator zeigen sollten. Es wurde angestrebt durch Produktvergleich wiederholt auftretende Massendifferenzen bestimmten Atomen, Molekülgruppen oder Reaktionsschemata zuzuweisen, was aber infolge der Fülle der Signale und Unmöglichkeit der absoluten Konstanz der Ionisierungsbedingungen ein schwieriges Unterfangen ist. Durch Vergleich verschiedener Substrate untereinander wurde versucht bevorzugte Reaktionsstellen an den Moleküle auszumachen. Die Vorarbeiten wurden ESR-spektroskopisch durchgeführt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verschiedener Modellsubstanzen verglichen wurden. Anschließend wurde versucht die unterschiedlichen Reaktivitäten bestimmten funktionellen Gruppen oder Molekülkonstitutionen zuzuordnen.

5.3.2 Auswertung der LC-MS-Ergebnisse und Vorstellung eines Reaktionsmodells

Das markanteste Ergebnis der Untersuchungen war, dass die aus den elektrochemischen Analysemethoden wie Cyclovoltammetrie und RDE-voltammetrie formulierte Vermutung, dass es sich bei der Reaktion von Violursäureradikalen mit Ligninmodellsubstanzen nicht nur um einen Eielektronenübertragungsschritt handelt, sondern dass es partiell auch zu einer chemischen Bindung zwischen Substrat und Mediator kommt. Das Produkt dieser Reaktion wird in Zukunft als Mediator-Substrat Addukt bezeichnet und wurde bei allen Reaktionen von aktivierter Violur- und Dimethylviolursäure mit sämtlichen verwendeten Ligninmodellsubstanzen detektiert. Die Masse der Addukte folgt in allen Fällen der Regel, dass die aktivierte Violursäure als neutrales Radikal, also nach Abspaltung eines Protons, mit der Molekülmasse 156 mit dem Substrat reagiert und sich die Adduktmasse aus der Summe der Einzelmassen der Reaktanden ergibt. Die gleiche Masse ergibt sich, wenn ein Modellsubstanzenradikal nach erfolgter Wasserstoffatomabspaltung mit einem Mediatormolekül reagiert. Falls zwischen der detektierten Masse im positiven und negativen Modus zwei Molekülmassen Differenz liegen, kann davon ausgegangen werden, dass das ionisierte Addukt infolge Protonenübertragung bzw. -entzug entstanden ist. Dies bedeutet für das Addukt, dass bei der Reaktion ein Proton von dem Substrat abgespalten wurde. Dies konnte bestimmt nur für die Reaktionen mit Guajacol nachgewiesen werden. Bei den anderen Ligninmodellsubstanzen liegen oftmals nur eine Masseneinheit Differenz zwischen positiv und negativem Ionisierungsmodus (GG-Ether, Veratrylalkohol, Guajacoglycerinether), oder aber es liegen Signale mit einer und zwei Masseneinheiten unterschied in nahezu gleicher Intensität vor (Vanillylalkohol). In den Fällen wo die Differenz zwischen positivem und negativem Modus nur eine Masseneinheit beträgt wird ein Ion überwiegend durch direkte Ionisierung gebildet, das andere durch Protonenaddition bzw. -subtraktion.

Als stichhaltiger Beweis für die Richtigkeit der Addukt-Theorie kann geltend gemacht werden, dass bei Verwendung von Dimethylviolursäure als Mediator alle erwarteten Adduktmassen mit einer um 28 Masseneinheiten erhöhten Molekülmasse detektiert werden, was exakt der Massendifferenz zwischen Violur- und Dimethylviolursäure entspricht.

Veratrylglycerin-guajacol-Ether stellte die einzige Modellsubstanz dar, wo das Addukt nur sehr schwach zu detektieren ist, was entweder an einer kurzen Lebensdauer, oder aber an einer großen Sensitivität gegenüber der Ionisierungsreaktion liegen kann, so dass die Verbindung weitgehend fragmentiert.

Die Retentionszeiten der Komplexe liegen im Violursäurefall alle vor dem Eduktsignal, was bei der verwendeten Chromatographiesäule und Methode eine Steigerung der Polarität der Verbindung anzeigt. Das kann mitunter bedeuten dass im Fall der Zellstoffbleiche die Bildung der genannten Addukte die Löslichkeit von Ligninbestandteilen fördern kann. Bei Verwendung von Dimethylviolursäure ist die Retentionszeit der Addukte zu längeren Zeiten verschoben, was wegen der erfolgten Substitution von zwei Aminoprotonen durch Methylgruppen erwartet wurde. Die Retentionszeit der Dimethylviolursäure Addukte ist teilweise länger als die der Substrate, so dass in diesem Fall die Komplexbildung keinen positiven Einfluß auf die Löslichkeit von Lignin im Zellstoff haben sollte.

5.3.2.1 UV/Vis Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung

Nach Zugabe der Ligninmodellsubstanz zu der Radikallösung färben sich die Lösungen intensiv orange bis rot. Im Fall von Vanillylakohol wird eine grünliche Färbung beobachtet, die im Bereich von Minuten in eine rötliche Farbe übergeht. UV/Vis Detektion während den LC-MS-spektrometrischen Messungen haben eine Absorption der als Mediator Addukt-Moleküle identifizierten Verbindungen im sichtbaren Bereich ergeben. Aus diesem Grund wurden explizit zeitabhängige UV/Vis-Spektren mit ausgewählten Ligninmodellsubstanzen untersucht. Die UV/Vis-Spektren wurden durch Absorptionsmessungen im Bereich von 400 bis 730 nm erstellt. Als Gerät wurde ein UV922 Zweistrahlphotometer der Firma Contron Instruments verwendet. Die Absorption wurde gegen das Lösungsmittel als Referenz gemessen, welches 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 in Wasser war. Die Vorschubgeschwindigkeit der Wellenlängenänderung betrug 500 nm/min. Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu den LC-MS Versuchen.

Der Vergleich der zeitlichen Absorptionsänderungen auf der nächsten Seite (Abb. 100) zeigt, dass die Intensität nach 24 h Reaktionszeit bei allen Proben geringer ist als direkt nach der Radikalzugabe. Besonders der Vergleich der Mediatoren untereinander zeigt, dass besonders im Fall von Guajacol als Modellsubstanz und Dimethylviolursäure als Mediator nach 24 h Reaktionszeit nur eine sehr geringe Veränderung der Intensität eingetreten ist, während bei Violursäure als Mediator ein starker Abfall der Farbigkeit zu verzeichnen ist. Dies entspricht der bei den LC-MS-Messungen gemachten Feststellung, dass die Addukte mit Dimethylviolursäure stabiler sind als die mit Violursäure. Die Stabilität der detektierten Mediator-Substrat-Addukte ist sehr unterschiedlich. Bei den phenolischen Modellsubstanzen sind die Addukte mit Dimethylviolursäure als Mediator bedeutend stabiler als bei Verwendung von Violursäure. Es wird vermutet, dass Hydrolysereaktionen für dieses Verhalten verantwortlich sind, da die zur Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Aminoprotonen der Violursäure die Solvation der Addukte und damit auch den nucleophilen Angriff durch Wassermoleküle fördern. Die Methylgruppen der Dimethylviolursäure dürften dagegen eher hydrophob wirken und den nucleophilen Angriff von Wasser behindern. Falls sterische Faktoren einen Einfluß haben fällt dieser nur bei Dimethylviolursäure ins Gewicht. Trotz der Verminderung der Absorption wird auch nach Monaten keine der Proben wieder völlig farblos, obwohl Massenspektroskopisch keine Adduktverbindung mehr detektiert werden kann, so dass neben der Adduktbildung weitere farbige Produkte entstehen müssen, oder aber durch Umlagerungen gebildet werden. Es wird vermutet, dass es hierbei um chinoide oder flavonoide Systeme handelt. Flavonderivate sind unter anderem für die Farbigkeit von Farbhölzern verantwortlich

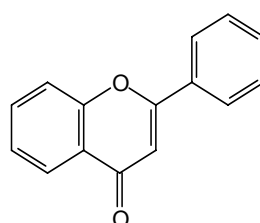


Abb. 101 Struktur des gelben Holzfarbstoffs Flavon.

und verursachen eine Gelbfärbung (Abb. 101).

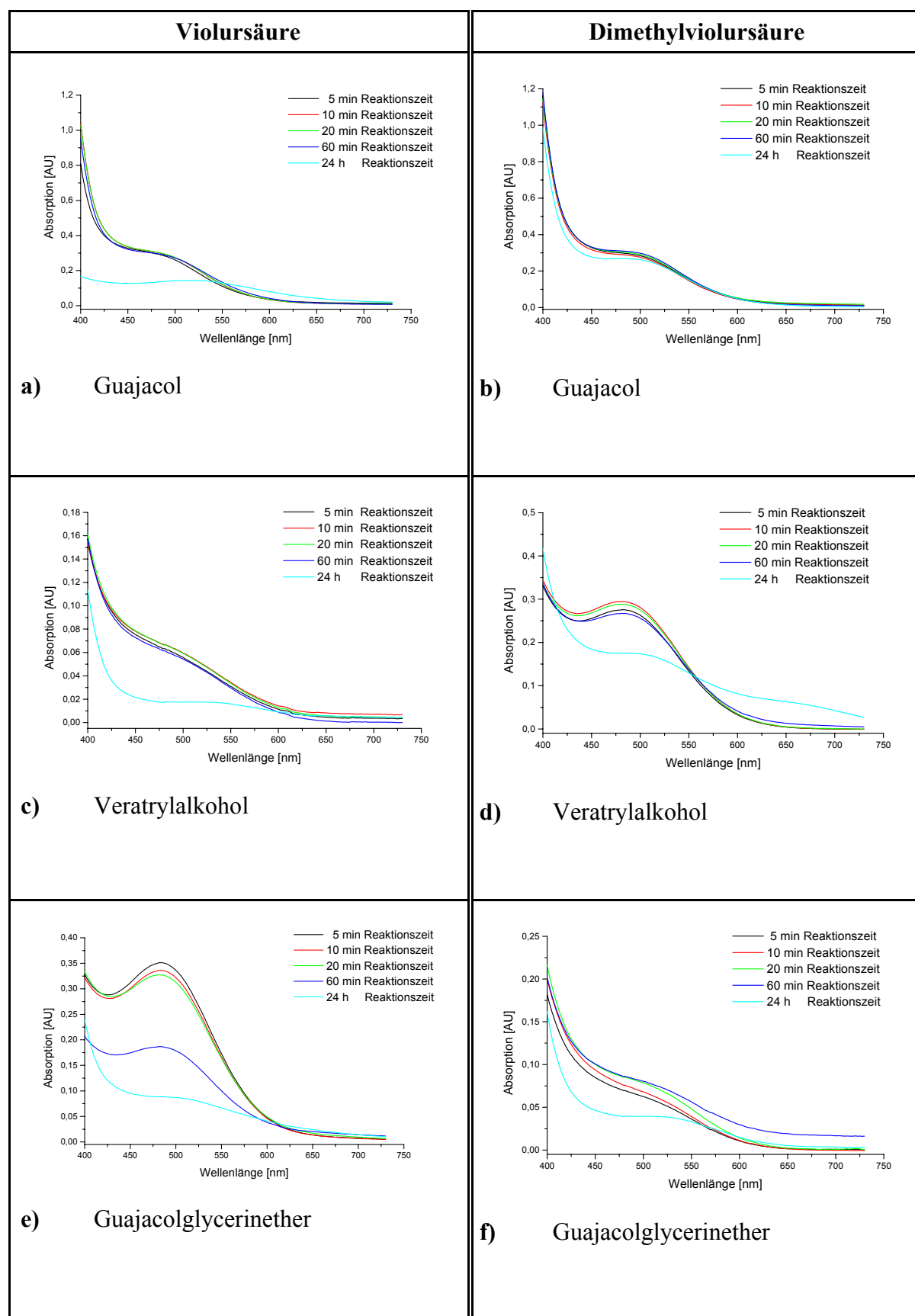


Abb. 100 a-f In den Abbildungen sind die Absorptionsspektrum der Reaktionslösung von Violursäure- und Dimethylviolursäureradikalen mit Guajacol, Veratrylalkohol und Guajacolglycerinether als Ligninmodellsubstanzen nach 5, 10, 20, 60 Minuten und 24 Stunden Reaktionszeit dargestellt.

Im direkten Strukturvergleich des Flavons mit der Vorstellung eines aus Violursäure und Ligninmodellsubstanz gebildeten Addukts ist aufgrund der Carbonylgruppen in direkter Nachbarschaft zur Oximgruppierung der Violursäureverbindungen eine Färbung sehr wahrscheinlich.

Für eine Beurteilung der Reaktivität von Radikalen wird ein kleiner Exkurs in die Grenzorbitaltheorie unternommen. Das Grenzorbital eines Radikals ist einfach besetzt und wird häufig als SOMO (single occupied molecular orbital) bezeichnet. Es kann unter Energiegewinn sowohl mit dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) als auch mit dem HOMO (highest occupied molecular orbital) des Reaktionspartners in Wechselwirkung treten. Radikale an einem elektronegativen Atom haben meist ein energetisch tiefliegendes SOMO und reagieren bevorzugt elektrophil, was bedeutet, dass sie mit dem HOMO des Reaktionspartners interagieren. Der Energiegewinn wird durch das Besetzen eines energetisch günstigeren Orbitals durch 2 Elektronen und eines energetisch höheren Orbitals durch ein Elektron erkauft. Den umgekehrten Fall beobachtet man beispielsweise bei Methylradikalen, welche ein energetisch hochliegendes SOMO besitzen und bevorzugt mit dem LUMO des Reaktionspartners wechselwirken. Bei dem Violursäureiminoxidradikal der Violursäure handelt es sich um ein sogenanntes σ -Radikal. ESR-Messungen ergaben, dass sich das Radikal zu 41 % in einem Orbital befindet, welches ein p/s-Verhältnis von ca. 6.1 ± 0.7 aufweist [91]. Dies wird am besten durch die mesomeren Grenzstrukturen in Abb. 102 beschrieben. Das σ -Radikal befindet sich in einem energetisch ärmeren Zustand als ein π -Radikal in einem reinen p-Orbital. Dies sieht man wenn man die Radikalhalbwertszeiten von z.B. N-Hydroxyacetanilid-Radikalen (π -Radikal) von ca. 110 s zu Violursäureradikalen (σ -Radikal) vergleicht, wo eine Halbwertszeit der Radikale von über 4 h gefunden wird. Aus geometrischen Gesichtspunkten befindet sich ein σ -Radikal in der Knotenebene der C-N π -Bindung, während sich ein π -Radikal senkrecht dazu befindet.

Die Grundlegende These der PMO-Theorie besagt, dass die stärkste Wechselwirkung zwischen den Orbitalen mit dem geringsten relativen Energieunterschied stattfindet. Die energetische Lage des Radikal SOMO-Orbitals relativ zu der Lage des HOMO-Orbitals des Reaktionspartners bestimmt die Reaktivität und die Reaktionsstelle. Die Reaktion wird prinzipiell an einer Stelle mit hoher Elektronendichte stattfinden, was bei Betrachtung der Modellsubstanzen die ortho und para Stellen in Bezug auf die aktivierenden Substanzen favorisiert.

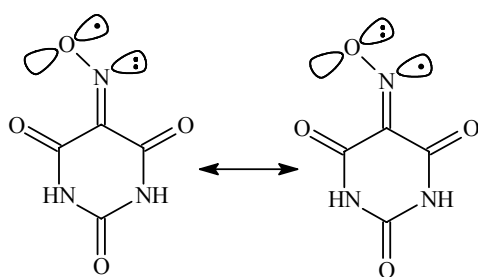


Abb. 102 Darstellung der Grenzstrukturen von Violursäureiminoxidradikalen.

Da alle Modellsubstanzen Hydroxygruppen in benzylicher oder phenolischer Form besitzen, stellt sich die fundamentale Frage, ob eine mögliche H-Abstraktionsreaktion der verwendeten Iminoxidradikale an der Hydroxygruppe, oder am aromatischen Ring stattfindet. Die ESR-Messungen zeigen, dass phenolische Substanzen sehr schnell mit den Radikalen reagieren, was zu der Vermutung führt, dass die hohe Acidität der phenolischen Protonen die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant erhöht. Bei benzylalkoholischen Substanzen wie z.B. Veratrylalkohol ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer, so dass eine elektrophile Reaktion am Ring oder an der benzylichen Hydroxygruppe denkbar ist. Um dies zu verifizieren wurde eine Radikalreaktion mit Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol, siehe auch ESR-Kapitel) durchgeführt und die Reaktionslösung massenspektrometrisch untersucht. Das Ergebnis, zeigt, dass ein analoges Radikal-Substrat Addukt gefunden wurde (Abb. 103), was die Vermutung einer Wasserstoffatomabstraktion am Ring erhärtet.

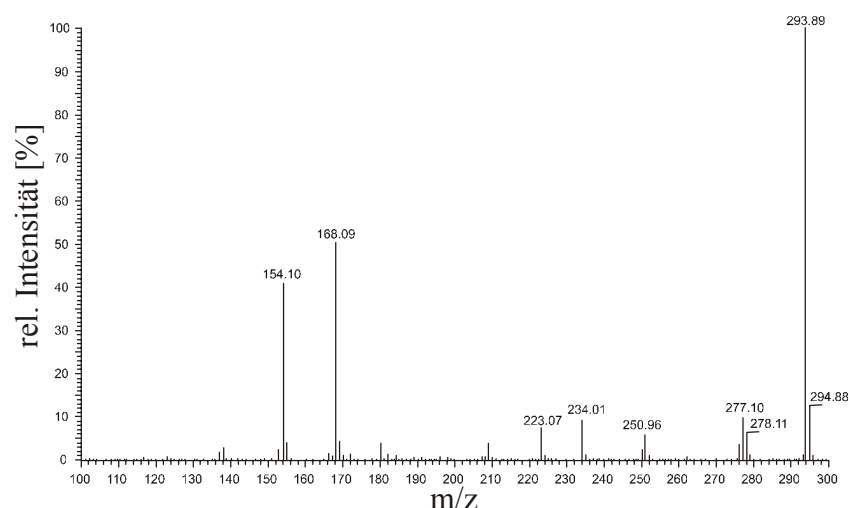


Abb. 103 APCI-Massenspektrum des Reaktionsaddukts zwischen Veratrol (M=138) und Violursäureiminoxidradikalen (M=156). Retentionszeit 28 min.

Das Addukt wurde anschließend in einem Tandem-Massenspektrometrieexperiment untersucht, wobei das Ion mit der Masse 294 mit 35 % rel. Energie fragmentiert wurde. Bei dieser Energie werden die in der Falle vorhandenen Adduktionen fast vollständig (> 99 %) gespalten. Das hauptsächlich gebildete Fragment war ein Ion mit der Masse 277, was dem Verlust von 17 Masseneinheiten, sprich einer Hydroxygruppe entspricht. Als kleinere Fragmente wurde ein Ion mit der Masse 262 (ca. 6 % rel. Intensität) und 138 (20 % rel. Intensität) gefunden. Die Masse 138 entspricht der Molekülmasse des Veratrols. In einem weiteren Tandem-Massenspektrometrieexperiment wurde die Breite der zur Fragmentierung gewählten Massen-Ladungsverhältnisse auf 294 minus 20 Massen ausgedehnt, in der Hoffnung das Fragment-Ion mit der Masse 277 nochmals zu fragmentieren, was eine Verstärkung des Ions mit der Masse 262 als dominierendes Signal erbrachte und das Ion der Masse von 277 auf 70 % rel. Intensität reduzierte. Zusätzlich werden noch die Massen 246 (8 %) und 153 (3 %) detektiert und die Intensität des Ions 138 wurde verdoppelt. Die Stabilität der Addukte legt die Vermutung nahe, dass eine

direkte Verbindung der Mediatoren über das Sauerstoffatom der Oximgruppe mit der Ligninmodellsubstanz nicht die Bildungsreaktion ist. Die aus einer derartigen Reaktion resultierende Stickstoff-Sauerstoff-Substrat-Bindung sollte nicht stabil genug sein um massenspektroskopisch ionisierbar und isolierbar zu sein. Es wird eine Verbindung über das Stickstoff-Oxim-Atom mit dem Substrat favorisiert, was durch die große Spindichte des Radikals am Stickstoffatom im ESR-Experiment unterstrichen wird. In die Betrachtung der Reaktionsmöglichkeiten ist ebenfalls das Kohlenstoffatom der Oxim-Gruppe, sowie die α -ständigen Carbonylgruppen mit einzubeziehen. Es wird allgemein angenommen, dass die primäre Reaktion von Radikalen mit Ligninmodellsubstanzen die Abstraktion eines Wasserstoffatoms ist, was zu radikalischen Verbindungen in der Pulpe bzw. in den Ligninmodellsubstanzen führt, welche dann weitere Reaktionen eingehen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass radikalische Formen der Ligninmodellsubstanzen in den komplexen Reaktionsmechanismus involviert sind.

5.3.2.2 Radikalische Intermediate der Modellsubstanzen und der Addukte

Durch ESR-Messungen konnte gezeigt werden, dass Ligninmodellsubstanzen wie GG-Ether kurzlebige Radikale bilden können welche bei Oxidation in organischen Lösungsmitteln genügend Stabilität aufweisen um detektiert werden zu können (Abb. 104).

Zu diesem Zweck wurde eine 3.2 mM Lösung von GG-Ether in Acetonitril direkt in der ESR-Zelle mit Pt-Elektroden elektrolysiert. Als Leitsalz wurde Natriumperchlorat verwendet und die angelegte Spannung betrug 3 V in einem stationärem Zweielektrodensystem.

Die Radikalbildung wurde in diesem Fall direkt elektrochemisch erzeugt, weil bei Verwendung von Violursäure als Mediator das intensive Radikalsignal die Struktur des GG-Ether-Radikals überdeckt. Zu sehen sind 13 Hf-Linien mit einer mittleren Hf-Konstante von 0.73 G zu sehen. Der g-Wert des Radikals beträgt 2.0057. Von der Struktur handelt es sich wahrscheinlich um ein Phenoxy-Radikal der phenolischen Struktureinheit [92,93,94]. Um zu überprüfen, ob durch die Reaktion von aktivierten Mediatoren mit Ligninmodellsubstanzen ebenfalls von dem Mediatorradikal abweichende Radikalsignale detektierbar sind, wurde zu in Acetonitril gelös-

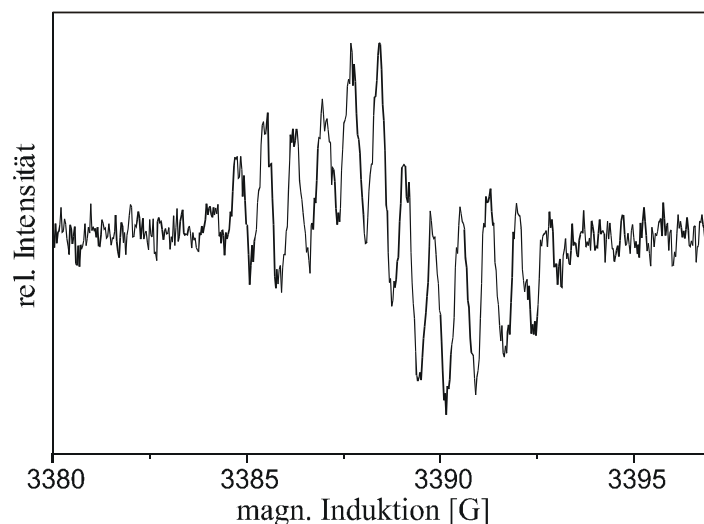


Abb. 104 Elektrolyse von GG-Ether in Acetonitril. Modulationsamplitude 0.5 G, Leistung 201 μ W, 100 Scans.

tem GG-Ether festes Violursäure- und Dimethylviolursäure Radikal im Unterschuß zugegeben und ESR-Spektroskopisch untersucht. Um die Radikallebendauer zu erhöhen wurde die Lösung auf - 40 °C gekühlt. Bei der Verwendung von Violursäure-Iminoxidradikalen konnte keine neue Radikalstruktur detektiert werden. Bei dem Einsatz von Dimethylviolursäure-Iminoxidradikal dagegen konnte eine neue radikalische Verbindung gemessen werden. Es wurde eine Lösung von 10 mg gefriergetrocknetem Dimethylviolursäureradikal (mind. 70 % Radikal) in 29 ml Acetonitril hergestellt. Von dieser Lösung wurde ein ESR-Spektrum aufgenommen (Abb. 105 oben). Dann wurde 1 ml einer 10 mM Lösung von GG-Ether in Acetonitril zugegeben und weitere Spektren aufgenommen (Abb. 105 unten).

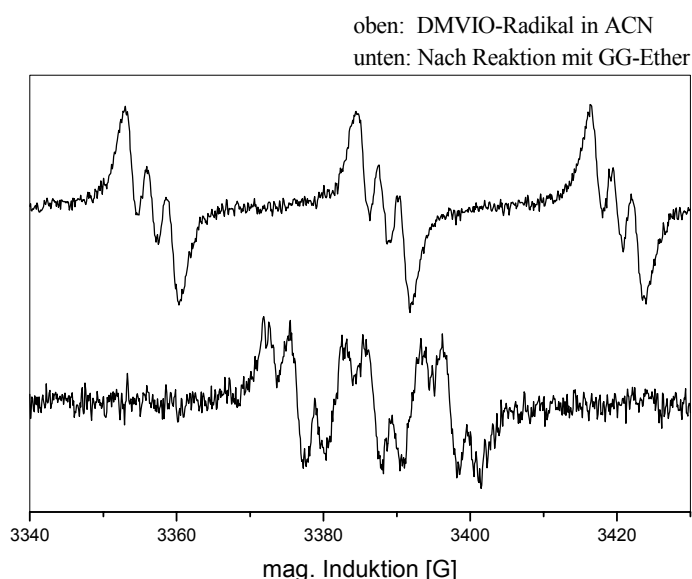


Abb. 105 Oberes Signal: Spektrum vom Iminoxid-Radikal der Dimethylviolursäure in Acetonitril. Frequenz 9,510356 GHz, Leistung 201 μ W, 3 Scans.
Unteres Signal: Spektrum nach Umsetzung mit GG-Ether in Acetonitril. Frequenz 9,510629 GHz, Leistung 201 μ W, 100 Scans.

Das obere Signal zeigt das Iminoxid-Radikal der Dimethylviolursäure mit insgesamt 9 Hf-Linien. Durch die Kopplung des Radikals mit dem Stickstoffatom des Oxim-Gruppe wird das Signal in 3 Liniengruppen gleicher Intensität aufgespalten, mit einer Kopplungskonstante von 31.6 G. Die 3 Liniengruppen werden durch die Kopplung mit dem cis-ständigen Ring-Stickstoffatom in weitere 3 Linien aufgesplittet. Die Hf-Kopplungskonstante beträgt in diesem Fall 2.8 G. Der g-Wert des Radikals beträgt 2.0053. Das untere Spektrum zeigt eine radikalische Spezies die nach der Umsetzung der Dimethylviolursäure-Radikale mit dem GG-Ether entsteht. Das Spektrum besteht aus 6 Hf-Linien (Duplett vom Triplett) gleicher Intensität. Das Triplett entsteht wahrscheinlich durch eine Kopplung des Radikals mit dem Stickstoffatom der „Oxim-Gruppe“. Diese ist aber in dem detektierten Radikal nicht mehr vorhanden, da die Hf-Kopplungskonstante nur 10 G beträgt. Für ein Iminoxid-Radikal wird mit dem Oxim-Stickstoffatom eine Kopplungskonstante von 28-32 G erwartet. Die detektierte Kopplungskonstante

deutet auf ein N-Hydroxy-Radikal hin. Die drei Signale werden weiterhin in ein Duplett aufgespalten, was wahrscheinlich durch eine Kopplung mit einem $S=1/2$ Kern, wie dem Proton zustandekommt. Der g-Wert des Radikals beträgt 2,0077.

Es wird vermutet, dass das Radikal zu einem frühen Stadium des Mediator-Substrat-Addukts gehört. Die Stabilität der Addukte mit Dimethylviolursäure als Mediator ist nach den Ergebnissen der LC-MS- und UV/Vis-Messungen höher als die mit Violursäure, was der Grund für das Ausbleiben des entsprechenden Violursäure-Spektrums sein dürfte. Die Menge des detektierten Radikals ist allerdings sehr gering, so dass für eine deutliche Darstellung 100 Scans notwendig waren, was aber eine gewisse Lebensdauer unter den obigen Bedingungen voraussetzt [95,96,97,98]. Bei höheren Temperaturen oder in wässrigen Lösungsmitteln konnten keine anderen Radikale als die der Mediatoren detektiert werden, was dafür spricht, dass unmittelbar nach dem Zusammentreffen von Substrat mit dem aktivierten Mediator der radikalische Zustand verlorenggeht. Dimerisierungsreaktionen zwischen einem durch Mediatorradikale aktiviertem Substrat und einem zweiten Mediatorradikal kann nicht die zur Adduktverbindung führende Reaktion sein, da in diesem Fall ein Reaktionsverhältnis von Radikal zu Substrat von 2 zu 1 vorherrschen würde. Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode zwischen rasch reagierenden Modellsubstanzen wie Guajacol, Veratrylalkohol und Veratrol haben in allen Fällen ein Reaktionsverhältnis von 1 zu 1 ergeben. Als weitere Reaktionen, die zum Verlassen des radikalischen Zustandes führen, sind Dimerisierungsreaktionen zwischen radikalischen Substraten, Wasserstoffatomabstraktion vom Lösungsmittel oder Disproportionierungsreaktionen möglich. Diese Reaktionen führen aber in keinem Fall zur Adduktbildung, sondern es sind nach der primären Wasserstoffatomabstraktion sekundäre Reaktionen zwischen dem selben Mediatormolekül und Substratmolekül, oder aber dem nach der Wasserstoffatomabspaltung radikaltragenden Substratmolekül und einem nicht aktivierten Mediatormolekül notwendig. Das allgemein bekannte Schema der Wasserstoffatomabspaltung wurde in Abb. 106 anhand von den Modellsubstanzen Guajacol, Veratrylalkohol und Veratrol dargestellt. Die Reaktion eines Radikals mit einem neutralem Molekül führt wiederum zu einer radikalischen Verbindung, so dass der Adduktbildung, wie sie mechanistisch in der Abbildung 107 vorgeschlagen wird, weitere radikalische Reaktion folgen können. Es besteht wie gesagt die Möglichkeit, dass die Wasserstoffatomabstraktion und die Adduktbildung in einer konzertierten Reaktion verlaufen, oder dass das nun radikalische Substrat mit in der Lösung befindlicher Violursäure reagiert. Dargestellt ist die Ausbildung der Bindung zwischen dem Oxim-Stickstoffatom des Mediators und dem aromatischen Kern, was durch eine Wasserstoffatomabspaltung direkt am Ring, aber auch durch eine Wasserstoffatomabspaltung an einer phenolischen oder benzylalkoholischen Einheit infolge der Delokalisierung des resultierenden Radikals stattfinden kann (siehe auch Abb. 106). Als weitere Möglichkeit ist die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Oxim-Stickstoffatom des Mediators und dem Sauerstoffatom der phenolischen oder evtl. auch benzylalkoholischen Einheit der Modellsubstanz dargestellt. Die hieraus resultierende C-N-O-C-Bindung sollte labiler als die zuerst vorgeschlagene C-N-C-Bindung sein. Nicht dargestellt aber ebenfalls denkbar ist die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem α -Kohlensstoffatom des Mediators und der Ligninmodellsubstanz. Durch beide Reaktionen geht die Oximstruktur verloren, was auch dem detektierten Radikalsignal in Abb. 105 entspricht. Die

Molekülmassen der als Radikale abgebildeten Adduktverbindungen entsprechen den massenspektroskopischen Massen der ionisierten Adduktmoleküle. In einer sekundären radikalischen Reaktion sind intramolekulare Zyklisierungsreaktionen möglich. Dies könnte die relative Stabilität der Adduktverbindung erklären, sowie den aus massenspektroskopischer Sicht vermuteten, sukzessiven Abbau des Violursäuremoleküls, ohne jedoch die Bindungen zur Modellsubstanz zu zerstören.

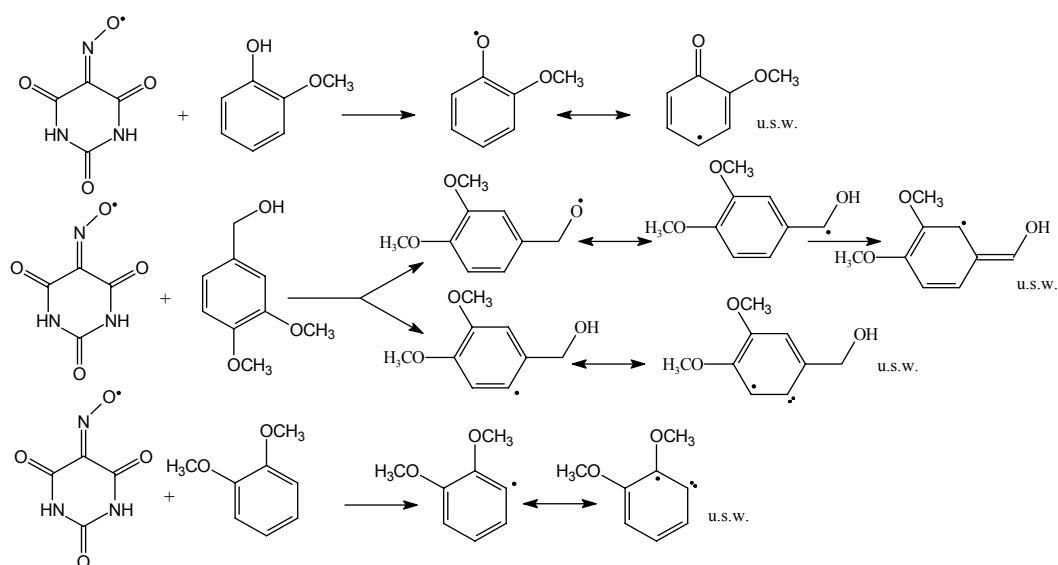


Abb. 106 Darstellung der wahrscheinlich primär ablaufenden Wasserstoffatomabstraktionsreaktion von Violursäureradikalen mit den Ligninmodellsubstanzen Guajacol, Veratrylalkohol, und Veratrol, welche repräsentativ für phenolische, benzylalkoholische sowie aromatische Substrate stehen. Durch die Wasserstoffatomabstraktion regeneriert sich die Violursäure.

Es ist jedoch keine Klärung darüber möglich, ob diese Reaktionen eventuell in der Lösung ablaufen, oder aber durch die Ionisierung induziert werden. Einige Reaktionsmechanismen, wie

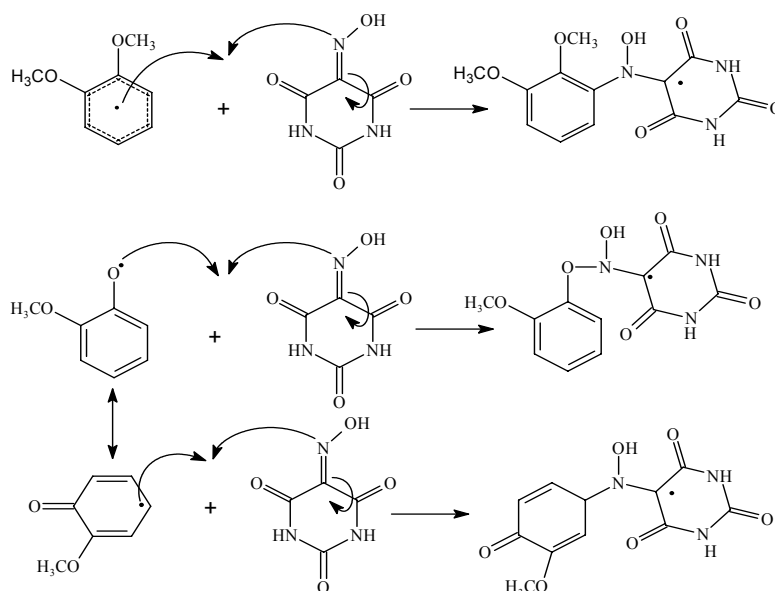


Abb. 107 Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus für die Adduktbildung zwischen Violursäure und Ligninmodellsubstanzenradikalen.

diese Zyklisierungen ablaufen könnten sind in Abb. 108 vorgeschlagen.

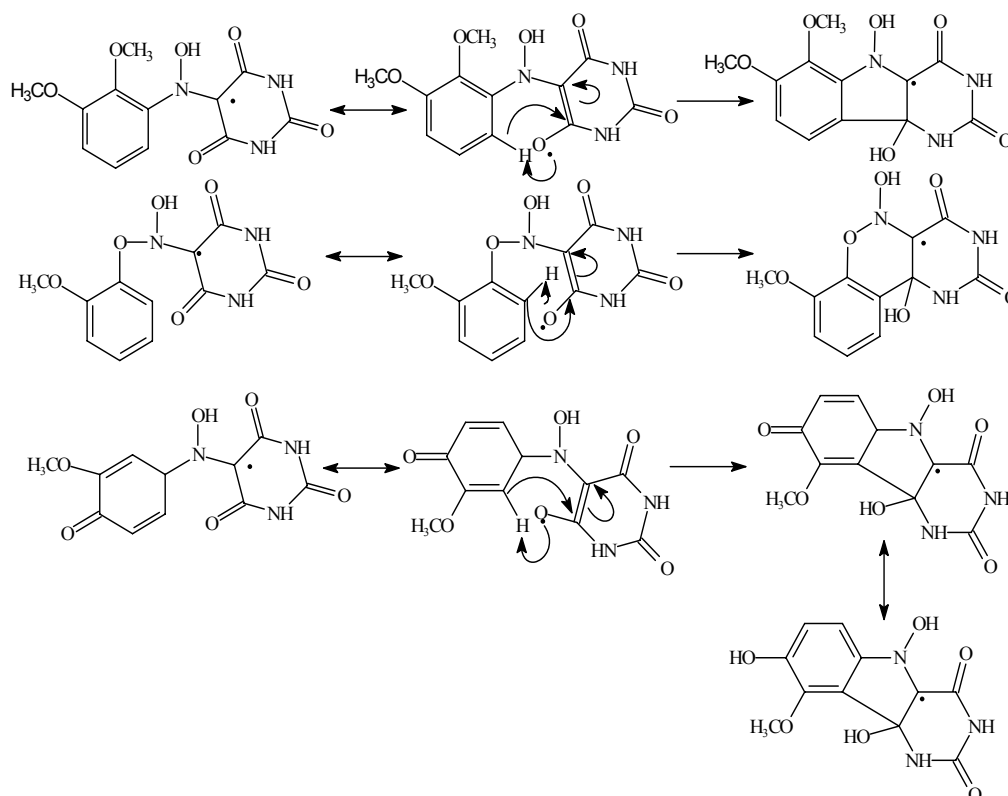


Abb. 108 Vorschlag möglicher radikalisch induzierter, intramolekularer Zyklisierungsreaktionen der Addukt-moleküle zwischen Violursäure und Ligninmodellsubstanzen.

Es wird nicht angenommen, dass die radikalische Struktur während der chromatographischen Trennung erhalten bleibt und durch die APCI-Ionisierung oxidiert wird, da die Radikale ansonsten in jedem Fall ESR-Spektroskopisch detektiert worden wären. Über den Reaktionspartner der zur Inhibierung führt ist noch nichts bekannt. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich in der Lösung neben dem Mediator und dem Substrat noch Mediatorabbauprodukte wie Nitrobarbitursäure, Pufferchemikalien sowie Sauerstoff befindet. Der Verlust der radikalischen Eigenschaften muß unter Erhaltung der Molekülmasse ablaufen wenn die Ionisierung durch direkte Oxidation erfolgt, oder aber unter Verlust eines Wasserstoffatoms, wenn die Ionisierung durch Protonenübertragung erfolgt. Die oft beobachtete Abspaltung von Hydroxygruppen nach erfolgter Ionisierung ist bei den vorgeschlagenen Molekülen leicht möglich.

Anhand des Veratrylalkohols als Modellschubstanz soll anhand der Ionisierungsbedingten Fragmentierung des Addukt-moleküls ein Schema für den Molekülabbau vorgestellt werden (Abb. 109). Nach Berücksichtigung der fast gleichen Reaktionsgeschwindigkeit von Veratrol und Veratrylalkohol wird vermutet, dass die benzyliche Hydroxygruppe nicht der primäre Reaktionspartner der aktivierten Mediatoren ist, bzw. nicht zwingend für die Reaktion notwendig ist. Bei den vorgestellten Mechanismen handelt es sich um Modelle, die zum Verständnis

der ablaufenden Reaktionen beitragen sollen, da die erhaltenen Massenspektren keine absolute Identifizierung zulassen. Die Analyse der ionisationsbedingten Abbauprodukte zeigt, dass zuerst eine Abspaltung von 17 Masseneinheiten, was ein kleines Signal bei 277 Masseneinheiten zur Folge hat (Abb. 109). Anschließend wird die Violursäureinheit fragmentiert, was zu den Ionen mit 237, 194 und 182 Masseneinheiten führt. Der Wechsel der Parität der Signale von gerade nach ungerade und wieder zu einer geraden Masse wird durch die Abspaltung von einzelnen Stickstoffatomen in Verbindung mit kleinen Molekülen verursacht. Da diese abgespaltenen Moleküle nicht detektiert werden sind die Massen wahrscheinlich unter einem Massen-Ladungsverhältnis von 50, oder aber die Ladung verbleibt in fast allen Fällen auf dem größeren Fragment, wo sie einer besseren Stabilisierung unterliegt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde das Produkt mit der Ionenmasse 182 als separates Signal mit einer Retentionszeit von 31.5 min detektiert. Das heißt, dass die Ionisierungsinduzierte Fragmentierung wahrscheinlich zu den gleichen Produkten führt, wie der vermutete hydrolytische Abbau in der Reaktionslösung.

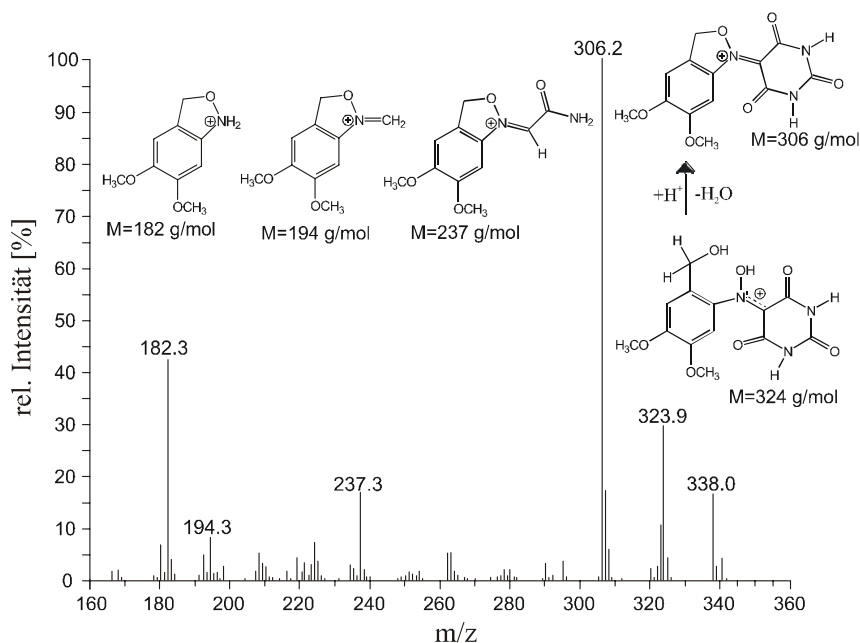


Abb. 109 Abbildung des APCI-Massenspektrums von dem Veratrylalkohol-Violursäure Addukt mit Interpretation des Fragmentierungsmusters unter Zugrundeliegung des Zyklisierungsmodells.

Die zwei größeren Signale bei 168 und 154 Masseneinheiten liegen exakt 30 bzw. 16 Masseneinheiten über dem Eduktsignal. Dies würde bedeuten, dass nach fast vollständiger Abspaltung der Violursäure noch ein Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom oder eine Methylengruppe bzw. nur noch ersteres am Edukt verbleibt. Diese Konstellation ist denkbar, wenn entweder Violursäure mit dem Oxim-Sauerstoffatom an das Veratrylalkoholmolekül bindet, oder aber sich eine zyklische Struktur mit 5 oder 6 Atomen bildet, die an 2 Stellen mit dem Veratrylalkohol verbunden ist. Die anderen Ligninmodellsubstanzen zeigen ähnliche Reaktionsmuster, wie aus den Auswertungen der einzelnen Massenspektren und Chromatogrammen zu entnehmen ist. Die bisher veröffentlichten Reaktionen von Modellsubstanzen mit durch Enzyme aktivierten Mediatoren stellen den entsprechenden Aldehyd der benzylalkoholischen Modellsubstanz als

primäres Reaktionsprodukt dar, bzw. vermuten Chinone als Produkt phenolischer Modellsubstanzen [99,100,101,102]. Die hier gezeigten Messungen zeigen die Entstehung von Aldehyden aus benzylalkoholischen Modellsubstanzen nur zu einem geringen Prozentsatz. Die Vergleichsanalyse mit den entsprechenden Reinsubstanzen ergaben in dem verwendeten LC-MS System ausreichend intensive, sowie reproduzierbare Signale für den UV/Vis-Detektor und den Massenanalysator, so dass die entsprechenden Aldehyde detektiert werden können. Die unterschiedliche Art der Aktivierung (elektrochemisch vs. enzymatisch) kann im Fall von Violursäure oder Dimethylviolursäure als Mediator keine Rolle spielen, weil ESR-Messungen gezeigt haben, dass die resultierenden Radikale identisch sind. Die Ursachen für die unterschiedlichen Ergebnisse der Untersuchungen im Vergleich zu den Literaturangaben sind nicht klar. Da aber bei vielen Veröffentlichungen GC-MS-Analysen zur Produktidentifizierung verwendet wurden und aus selber durchgeführten GC-MS-Untersuchungen bekannt ist, dass aufgrund der thermischen Belastung kaum mehr zwischen infolge der Radikalreaktion erzeugten Produkten und thermischen Artefakten unterschieden werden kann, könnte dies ein Grund für die Diskrepanz sein.

Im Falle von phenolischen Modellsubstanzen wie Guajacol oder Vanillylalkohol deuten die gefundenen mediatorunabhängigen Produktsignale auf die Entstehung von dimeren Verbindungen mit chinoniden oder methylenchinoiden Systemen hin. Für Guajacol als Ligninmodellsubstanz werden Verbindungen wie sie in Abb. 110 dargestellt sind vorgeschlagen.

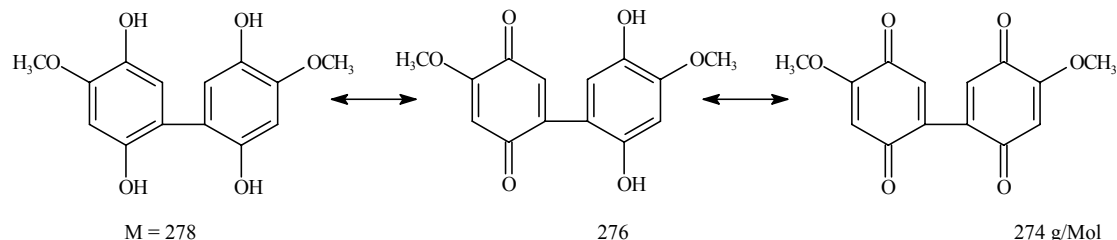


Abb. 110 Dimere-chinoide-Verbindungen, wie sie für die Reaktion von Mediatorradikalen mit Guajacol vorgeschlagen werden. Die Verbindungen entstehen durch Reaktionen von Phenoxyradikalen in sauerstoffhaltigen, wässrigen Lösungen.

Im Fall von Vanillylalkohol führt das Vorhandensein von benzylalkoholischen Systemen wahrscheinlich zu methylenchinoiden Systemen, wie sie in Abb. 111 dargestellt sind.

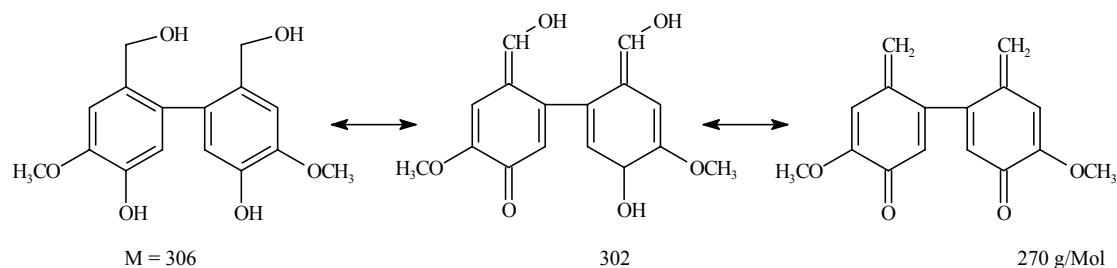


Abb. 111 Dimere-methylchinoide-Verbindungen als Reaktionsprodukt von Vanillylalkohol mit aktivierten Mediatoren.

Die Retentionszeiten dieser dimeren Verbindungen liegen bei der verwendeten, chromatographischen Methode im Bereich von 35 min. Eine erneute Fragmentierungen des intensivsten Signals führen im Fall von Guajacol und Vanillylalkohol zu nur einem Signal mit einer um 32 Masseneinheiten geringeren Molekülmasse. Die Massendifferenz wird dem Verlust von Sauerstoff zugeschrieben, was Sauerstoffreiche Edukte, wie sie Chinone darstellen, voraussetzt.

In dem Reaktionsschema auf der nächsten Seite (Abb. 112) sind die möglichen Reaktionen, die nach den erfolgten Untersuchungen ermittelt wurden dargestellt. Es wird ein vertiefter Einblick in die Reaktionskinetik der mediatorgestützten Delignifizierung anhand von Violursäure und Dimethylviolursäure gegeben. Die Entstehung einer kovalent gebundenen Verbindung zwischen Mediator und den Ligninmodellsubstanzen wird als erwiesen angesehen, wobei über die exakte Struktur noch keine absolute Aussage gemacht werden kann. Die Ausbildung von dimeren, chinoiden Verbindungen unterliegt einer massenspektroskopisch untermauerten Vermutung. Dies gilt ebenso für die Zyklisierung der Addukte, die wahrscheinlich beschleunigt unter den Bedingungen einer APCI-Ionisierung, verlangsamt aber auch in der Reaktionslösung abläuft, da massenspektroskopisch identische Verbindungen gefunden werden. Die dargestellten Reaktionen laufen unter den gewählten Bedingungen in der Zeitskala von Minuten bis Stunden ab. Die gleichen Reaktionen wie für die Ligninmodellsubstanzen werden auch in der Reaktion von nativem Lignin mit Violursäure- bzw. Dimethylviolursäureiminoxidradikalen ablaufen. Zu berücksichtigen ist allerdings der als Feststoff vorliegende, polymere Charakter des nativen Lignins, so dass aufgrund der eingeschränkten Bewegungsmöglichkeit der Moleküle die Verhältnisse der Reaktionen anders sein werden. Weiterhin wird die chemische Vorbehandlung des verwendeten Zellstoffs oder Holzschliffs Auswirkungen auf die Reaktionsverhältnisse haben. Als praktisches Beispiel kann dazu angeführt werden, dass die Reaktion der aktivierten Mediatoren mit nicht chemisch vorbehandelter Pulpe zu einer Farbvertiefung dieser führt, wofür intramolekulare Zyklisierungs- und Polymerisationsreaktionen aufgrund des sehr hohen anfänglichen Ligningehaltes verantwortlich gemacht werden. Übertragen auf das vorgestellte Schema bedeutet das, dass die induzierten Phenoxy- und Benzylradikale vorwiegend mit benachbarten, elektronenreichen Gruppen reagieren und eine Verschiebung der Lichtabsorption in den längerwelligen Bereich bewirken. Aus diesem Grund ist das Verfahren unter den hier gewählten Bedingungen nur zur Restligninentfernung von chemisch vorbehandelten Pulpen geeignet. Das Modell zeigt allerdings auch Möglichkeiten auf, die zu einer Verbesserung des gesamten Prozesses führen können und das Anwendungsspektrum erweitern. Da es sich bei den verwendeten Mediatorradikalen um sehr selektive Verbindungen handelt, ist die Zugabe einer möglichst polaren Verbindung zum reaktiven Abfangen (spin-trapping) der induzierten Phenoxy- und Benzylradikale aber ohne Reaktivität mit den Mediatorradikalen denkbar. Dies würde zu einer Verminderung der intramolekularen Reaktionen in dem Zellstoff führen, den Verlust an Mediator durch Verhinderung des radikalischen Angriffs von aktiviertem Lignin auf denselben mindern und aufgrund des hydrophilen Charakters der verwendeten Chemikalie die Löslichkeit von Ligninbruchstücken erhöhen.

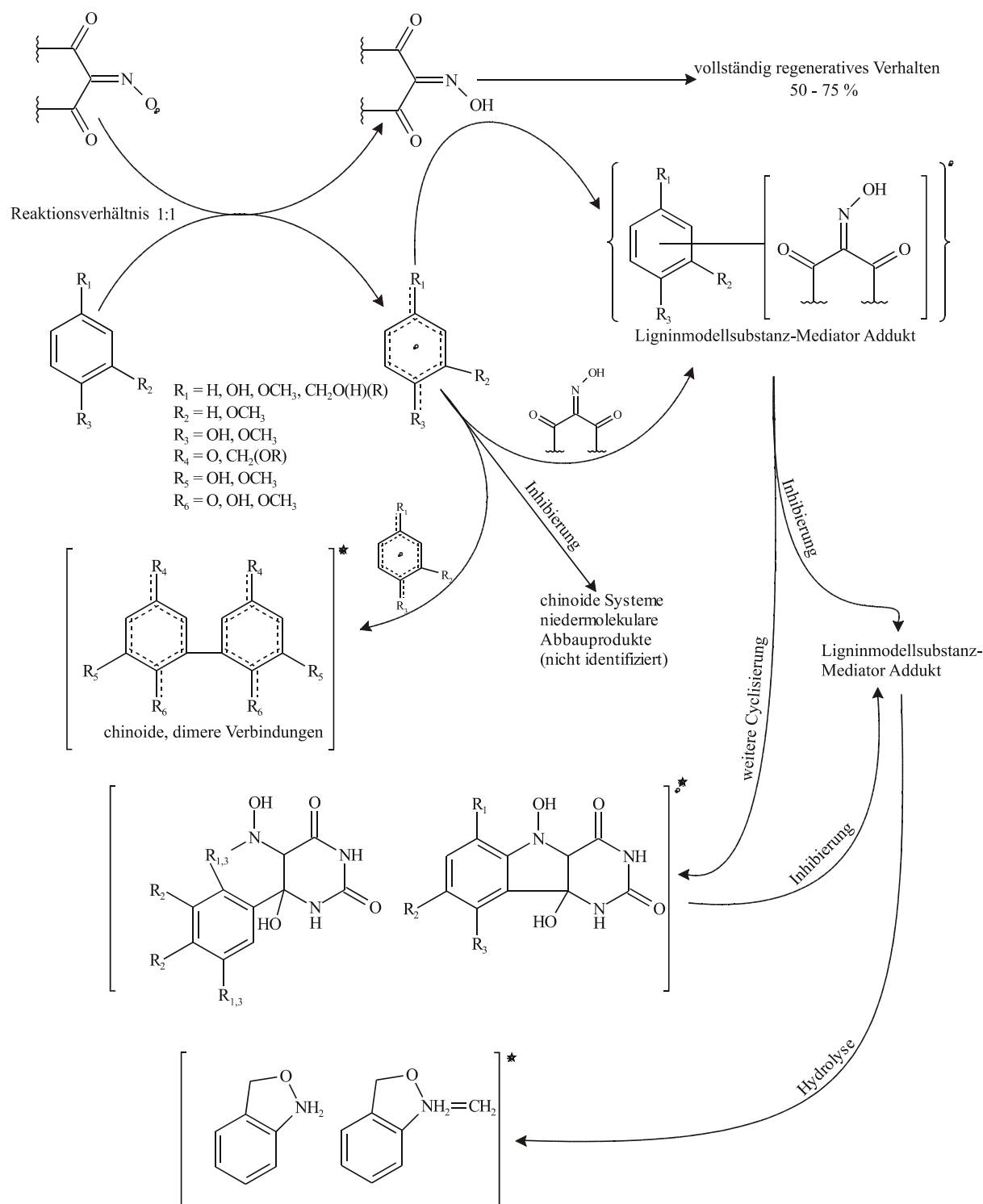


Abb. 112 Schematische Darstellung der anhand der vorgestellten Untersuchungsergebnisse wahrscheinlich ablaufenden Reaktionen zwischen Violursäure- bzw. Dimethylviolursäureiminoxid-Radikalen und verschiedenen Ligninmodellsubstanzen. Das Schema erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da viele weitere noch nicht identifizierte Produkte entstehen, und somit weitere Reaktionsmechanismen involviert sind. Die mit einem Sternchen versehenen Produkte ergeben sich aus Massenspektroskopischen Betrachtungen und repräsentieren eine Molekülklasse möglicher entstandener Produkte.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Die mediatorgestützte elektrochemische Delignifizierung stellt ein Verfahren zur Restligninentfernung (Delignifizierung) in Zellstoffen dar, welches in der Natur ablaufende biochemische Prozesse unter Optimierung auf industrielle Bedürfnisse nachahmt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das elektrochemische Verfahren eine wirkliche Alternative zu den umweltschädlichen Chlorbleichverfahren darstellt, da es vergleichbare Delignifizierungsergebnisse erbringt, ohne jedoch chlor-, schwefel- oder schwermetallhaltige Reagenzien einzusetzen und entsprechende Emissionen zu verursachen. In Bezug auf die Papierqualität mindernde Degradierung der Cellulosefasern ist die elektrochemische Bleiche den bisherigen Verfahren weit überlegen, da es auch bei hohen Konzentrationen an aktiven Molekülen die Reaktionsselektivität mit dem Ligninanteil beibehält. Durch die Verwendung von Ligninmodellsubstanzen im Rahmen dieser Arbeit konnte der Reaktionsmechanismus des elektrochemisch aktivierten Mediatormoleküls mit Lignin aufgezeigt werden, wobei die molekularen Ursachen für den gefundenen Mediatorverlust erforscht wurden. Durch die Klärung der hauptsächlich für einen Mediatorverlust verantwortlichen Nebenreaktion wurde weiteres Potential für Optimierungsmöglichkeiten geschaffen. Weiterhin wurde in einem ersten Schritt eine Pilotanlage entwickelt, mit welcher in einer zweiten Stufe Bleichsequenzen durchgeführt und drittens der resultierende Zellstoff unter Berücksichtigung der für die Papierherstellung wichtigen Parametern (Delignifizierung, Helligkeit, Viskosität) analysiert wurden. Mit Abschluss dieser Arbeit sind die Vorarbeiten für eine kleintechnische Probeanlage geleistet worden. Die Verwirklichung einer solchen Anlage in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner ist die für die Zukunft geplante Projektfortführung.

Das Prinzip der elektrochemischen mediatorgestützten Bleiche (EMB) ist ein oxidatives Verfahren, bei welchem die Oxidationskraft der Anode einer elektrochemischen Zelle durch ein niedermolekulares Mediatormolekül, in unserem Fall durch das zyklische Oxim Violursäure, auf die Zellstofffaser übertragen wird. Die delignifizierende Wirkung der Violursäureiminoxidradikale, welches die durch anodische Oxidation dargestellte aktive Verbindung ist, wurde bereits nachgewiesen [23,28]. Im bisher vermuteten Reaktionsschema von oxidierten Mediatormolekülen mit dem Ligninanteil des Zellstoffs wird das Mediatormolekül reduziert und kann danach einen neuen Reaktionszyklus eingehen. Der Mechanismus konnte im zweiten Teil der Arbeit durch elektrochemische Analysemethoden bewiesen werden, wobei die Regenerationsrate exakt bestimmt wurde.

Ziel des ersten Teils der Arbeit war es den Bleichprozess zu optimieren und vom Laborversuch mit ungefähr 10 g Zellstoff, in eine halbautomatisierte Demonstrationsanlage mit einer Kapazität für 100 bis 500 g Zellstoff zu überführen. Durch ESR-Experimente war die außerordentliche Stabilität des Violursäure-Iminoxid-Radikals bekannt, was zu dem Ansatz führte, den Zellstoffreaktor von der elektrochemischen Aktivierungseinheit zu trennen und ein Durchflusssystem zu favorisieren. Dies bedeutete eine Abkehr vom bisher praktizierten „Eintopf-Batch-Verfahren“, wo Zellstoffreaktion und Elektrolyse im selben Behältnis stattfanden. Die Erhöhung der Zellstoffmenge auf 100 bis 500 g, um damit der Kapazität einer kleintechnischen Anlage näher

zu kommen, erforderte die Konstruktion einer neuen Elektrolysezelle, wobei die benötigte Elektrodenfläche für eine Reaktionszeit von 2 bis 6 Stunden (industrielle Zeitspannen) mit Hilfe von Durchfluß-ESR-Experimenten auf 1 - 1.5 m² bestimmt wurde. Aus diesen Anforderungen resultierte die Konstruktion einer parallel angeordneten 21 Platten-Elektrolysezelle mit, durch Teflon verstärkte Nafion-Membranen abgetrennten Elektrolyseräumen. Durch Entwicklung einer Zelle mit getrennten Elektrodenräumen konnte die Radikalkonzentration einer definierten Lösung um ca. 30 % gesteigert werden. Die Abschirmung der Mediatorlösung vom Kathodenraum verhindert neben der Reduktion des Radikals eine Nebenreaktion des Mediatorzyklusses, die kathodische Reduktion der Violursäure zu Alloxan. Ein Pumpensystem bewirkt die Zirkulation der radikalreichen Elektrolyselösung durch den Pulpereaktor, wo die Reaktion der Radikale mit dem Ligninanteil des Zellstoffs stattfindet und bewirkt den Rückfluß der abreagierten Mediatorlösung in die Elektrolysezelle zur erneuten Aktivierung. Die effektivste Elektrolyse-spannung für Oxidation des Mediatormoleküls zum Radikal wurde durch ESR-Messungen auf 1.7 bis 1.8 V bestimmt. Zur permanenten Kontrolle der Reaktionsparameter wie Mediatorgehalt und Radikalgehalt wurde das elektrochemische Messprinzip der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) etabliert. Durch eine Ventilsteuerung können die Messungen der Mediator- / Radikallösung vor dem Einfluß in den Zellstoffreaktor, sowie nach dessen Verlassen durchgeführt werden. Dies erlaubt eine quantitative Bestimmung der Menge an reduzierter Violursäure (inaktiver Form) sowie oxidiertem Radikal (aktive Form) in der Lösung und damit eine Kontrolle des Fortschreitens der Delignifizierungsreaktion. Die Detektion von Radikalen am Auslass des Zellstoffreaktors zeigt das Ende des Prozesses an, da keine Abreaktion der aktivierten Violursäure mit dem Ligninanteil mehr stattfindet. Durch Auswertung der RDE-Messungen ergänzt um HPLC-Proben, welche die Detektion elektrochemisch inaktiver Moleküle erlauben, konnten alle den Prozess beeinflussenden Parameter analytisch erfasst werden. Mit der Bestimmung der Zellstoff Kappa-Zahl, welches ein Maß für die verbleibende Ligninmenge im Zellstoff darstellt, der Viskosität, die Informationen über die Faserlänge der Cellulose liefert, sowie Messungen der Helligkeit wurden für die Papierherstellung weitere entscheidende Parameter ermittelt. Unter Zusammenfassung aller Messparameter wurden konzentrations- und zeitabhängige Delignifizierungseffizienzen bestimmt und eine Bewertung des Prozesses vorgenommen. Für eine Delignifizierung von 40 % in einem Prozessschritt müssen etwa 10-16 kg Violursäure pro Tonne Zellstoff eingesetzt werden, wobei ungefähr 50 % der Violursäuremenge irreversibel verbraucht wird. Dabei wurde 5-Nitrobarbitursäure als Hauptabbauprodukt detektiert, welche durch einen zweiten Oxidationsschritt an der Anode ab einem Potential von 1.6 V vs. SCE entstehen kann, aber auch durch eine langsam ablaufenden Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser gebildet wird. Eine zum Zellstoffgehalt proportionale Menge von Violursäure, in den Versuchen ca. 20-35 % des Anfangsgehalts, verschwindet aus der Stoffbilanz und konnte durch keine Analyse-methode in irgendeiner Form in der Reaktionslösung wiedergefunden werden, während unter Abwesenheit von Pulpe eine ausgeglichene Stoffbilanz ermittelt wurde.

Die erreichte Delignifizierung spiegelt sich nur sehr unbefriedigend in der Helligkeitserhöhung der Zellstoffe wieder, obwohl 40 % des Lignins entfernt wurden. Die durchgeführten Hellig-

keitsmessungen zeigen infolge des elektrochemischen Delignifizierungsschritts eine Helligkeitserhöhung von 5 - 10 Punkten, was in Anbetracht der Delignifizierung nicht den Erwartungen entspricht und die Entstehung neuer, chromophorer Gruppen vermuten lässt. Es wurde festgestellt dass durch Nachbehandlung des elektrochemisch delignifizierten Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid eine überproportionale Helligkeitserhöhung um ca. 40 Helligkeitspunkte erreicht wurde, so dass von synergistischen Effekten zwischen dem delignifizierenden EMB-Schritt und der nicht delignifizierenden, aber aufhellenden Wasserstoffperoxidbehandlung gesprochen werden kann. Die aus dieser Behandlung resultierenden Zellstoffe haben die für papiertechnische Anwendungen erforderlichen Helligkeitsgrade.

Es wurde nun dazu übergegangen, die molekularen Grundlagen für die makroskopisch beobachteten Effekte und Ergebnisse der EMB-Bleiche zu untersuchen. Durch elektrochemische RDE-Messungen der Reaktionslösung von Violursäureradikalen mit ligninhaltigem Zellstoff konnte experimentell gezeigt werden, dass sich 75 % der vorhandenen Radikale nach der erfolgten Reaktion mit dem Zellstoff regenerativ Verhalten, dass heißt zur Violursäure zurückreagieren. Dies beweist den bisher nur vermuteten reversiblen Oxidationsmechanismus. Ein Produkt welches den verbleibenden 25 % zugeschrieben werden kann wurde im Fall von Zellstoff als Reaktionspartner nicht gefunden. Anhand dieser Ergebnisse und den mit der Demonstrationsanlage durchgeführten Delignifizierungssequenzen wurde die Vermutung aufgestellt, dass in einer bis jetzt nicht bekannten Reaktion Mediator chemisch an den Zellstoff gebunden wird. Weiterführende Überlegungen führten zu der Vermutung, dass die Kopplungsreaktion zur Ausbildung von neuen Chromophoren in dem Zellstoff führen könnte, was die geringe Helligkeit der Zellstoffe trotz einer Delignifizierung von 40 % erklären würde. Als Folge der Unlöslichkeit chemisch unveränderten Zellstoffs und dessen Inhomogenität entzieht dieser sich den meisten Analysemethoden, so dass ein direkter Nachweis von Mediatorresten an dem Zellstoff sehr schwierig ist. Aus diesem Grund wurde nun gänzlich zur Verwendung von Ligninmodellsubstanzen übergegangen, welche exponierte Strukturmerkmale des nativen Lignins repräsentieren.

Bei den eingesetzten Modellsubstanzen handelte es sich um, monomere, hydroxy- und methoxy-substituierte Phenole oder Benzylalkohole, sowie veretherte Dimere dieser Verbindungen, welche synthetisiert wurden. Mit ESR-spektroskopischen Experimenten wurde die Reaktivität der Violursäureradikale mit den Ligninmodellsubstanzen bestimmt, bzw. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit einzelnen Substraten ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass wie erwartet eine sehr schnell verlaufende Reaktion mit phenolischen Modellsubstanzen unter Verlust der radikalischen Eigenschaft des Mediators erfolgt, da Wasserstoffatomabstraktionsreaktionen die wahrscheinlichste Reaktionsvariante für die Mediatorradikale darstellen. Weiterhin findet eine Reaktion mit aktivierten benzylalkoholischen Substraten sowie aktivierten Aromaten ohne Hydroxyfunktion statt. Die Minimalvoraussetzung für eine Reaktion von Violursäureradikalen mit Ligninmodellsubstanzen wurde als Anwesenheit einer phenolischen Gruppe, eine Benzylalkoholstruktur aktiviert durch mindestens eine Methoxygruppe oder ein Phenylring aktiviert durch mindestens 2 Methoxyeinheiten ermittelt. Ligninähnliche Strukturen mit induktiv aktivierenden Substituenten sind nicht reaktiv. Nichtphenolische, aktivierte

Substrate reagieren im Bereich von Minuten mit dem Radikal, phenolische Einheiten schneller als eine zeitaufgelöste Betrachtung mit der Messmethode Durchfluß-ESR ermöglicht. Mit Kohlenhydraten wie sie die Cellulose, repräsentiert durch Cellobiose darstellt, findet keine Reaktion statt. Dies bedeutet für die Reaktion mit Zellstoff, dass die Radikale primär an freien phenolischen Gruppen angreifen und damit nicht auf direktem Wege die Etherbrücken zwischen den Ligninbausteinen spalten können. Die Etherspaltung kann nur durch induzierte Umlagerungsreaktionen, oder die anschließende alkalische Extraktion erfolgen. Die ausbleibende Reaktion mit Cellobiose zeigt die faserschonende und selektive Reaktion von Violursäure-Iminoxid-Radikalen. Dies resultiert in einer äußerst geringen Abnahme der Viskosität infolge Degradierung der Cellulosefibrillen von 7 bis 8 % nach einer vierstündigen, elektrochemischen Delignifizierungsreaktion.

Durch Cyclovoltammetrie wurde die Reaktion der Modellsubstanzen mit dem Iminoxidradikal der Violursäure unter reaktionskinetischen Gesichtspunkten untersucht. Die anodische Oxidation der Violursäure beginnt bei einem Potential von 0.7 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Phenolische Modellsubstanzen zeigen in diesem Potentialbereich die Oxidation der phenolischen Einheit zu einem Phenoxyradikal, welches infolge Polymerisationsreaktionen die Arbeitselektrode durch Ausbildung von isolierenden Schichten deaktiviert. Dieses Verhalten wurde bei allen phenolischen Substanzen beobachtet und schränkt den Informationsgehalt der Cyclovoltammogramme erheblich ein. Benzylalkoholische Substanzen deaktivieren die Arbeitselektrode nicht und reagieren im Cyclovoltammogramm unter Anwesenheit von Violursäure unter Ausbildung einer neuen elektrochemisch aktiven Verbindung, mit einem gegenüber der Violursäure um ca. 0.3 V erhöhten Oxidationspotential. Die neue Verbindung zeigt innerhalb des erwarteten Potentialfensters kein reversibles Redoxverhalten. 1,3-Dimethoxybenzol (Veratrol) verhält sich analog, so dass die Benzylalkoholfunktion für die Entstehung der neuen Verbindung nicht notwendig ist. Das redoxzyklische Verhalten von Violursäureradikalen bei Anwesenheit von ligninhaltigem Zellstoff oder Ligninmodellsubstanzen sollte in den Cyclovoltammogrammen zu erhöhten anodischen Stromstärken (katalytischer Effekt) des Mediator-Peaks führen. Bei phenolischen Modellsubstanzen ist dieses Phänomen nur sehr schwach zu sehen, da eine Überlagerung der Oxidationspotentiale des Mediators und der Phenol-Gruppe vorliegt. Zudem sorgt die Elektrodenbelegung und Ausbildung einer kapazitiven-Aufladung für eine Verschleierung kinetischer Effekte. Im benzylalkoholischen Fall sind die Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich von Minuten für cyclovoltammetrische Messungen zu gering, als dass katalytische Effekte deutlich sichtbar wären. Die starke Verminderung der kathodischen Stromstärke des Violursäuresignals zeigt aber in allen Fällen eine Reaktion an. Bei Verwendung von nicht resonanzaktivierten Substanzen gibt es keine gegenseitige Beeinflussung der Redoxsysteme. Zusammenfassend gilt für die Cyclovoltammetrie-Messungen zu sagen, dass die aus den Delignifizierungsexperimenten entwickelte Vermutung von Mediatorrückständen an dem Zellstoff durch das Auffinden von neu gebildeten elektrochemischen Verbindungen zwischen Modellsubstanzen und aktivierter Violursäure bestätigt werden konnten.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen sind beschränkt auf im Potentialfenster des Lösungsmittels elektrochemisch aktive Moleküle, so dass möglicherweise entstandene inaktive

Verbindungen sich der Analytik entziehen. Zudem ist es kaum möglich eine Identifizierung der Produkte über elektrochemische Methoden zu erreichen. Der nächste Schritt wurde mit der Untersuchung der aktivierten Mediatorreaktion mit Ligninmodellsubstanzen mittels LC-MS Analyse vorgenommen. Die Methode der LC-MS erlaubt die Trennung der Reaktionsedukte und -produkte durch Flüssigkeitschromatographie, die Detektion sowie Quantifizierung durch UV/Vis-Spektrometrie, sowie die Detektion und Analytik durch Ionenfallen-Massenspektrometrie. Um Produkte unter Mediatorbeteiligung von substratspezifischen Produkten unterscheiden zu können wurden zwei strukturell unterschiedliche Mediatoren mit verschiedenen Molekülmassen, aber gleichem Reaktiven verhalten, sowie unter den gewählten Reaktionsbedingungen gleicher Radikallebensdauer verwendet. Die Reaktionen von Violursäureradikalen wurde analog mit N,N'-Dimethylviolursäureradikalen durchgeführt, wobei durch ESR-Messungen gezeigt werden konnte, dass das Radikalzentrum ebenfalls die Oximgruppe darstellt, so dass kein Reaktivitätsunterschied beobachtet werden konnte. Bei Reaktionsprodukten unter Beteiligung der Mediatoren muß sich beim Vergleich der Violursäurederivate eine Massendifferenz von 28 Einheiten einstellen, während Produkte die substratspezifisch sind und nur durch Elektronenübertragung entstehen bei beiden Mediatoren die gleichen Molekülmassen ergeben müssen. Die Mediatorlösungen wurden vor Zugabe der Ligninmodellsubstanzen elektrochemisch in ihre Radikalform oxidiert, so dass bei der überschüssigen Zugabe der Modellsubstanzlösung ca. 45 bis 65 % der Mediatormoleküle als Radikale vorlagen. Direkt nach der Zugaben der Ligninmodellsubstanzlösung wurden zeitabhängig Proben entnommen und unmittelbar nach der Entnahme in flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend mittels LC-MS analysiert. Die Proben zeigten alle die Ausbildung eines Mediator-Substrat-Addukts, dass dem Molekulargewicht der neutralen Mediatorradikale addiert um das Gewicht der Ligninmodellsubstanz entspricht. Bei Verwendung von Dimethylviolursäure wurden in allen Fällen die analogen Produkte mit einem um 28 u höherem Molekulargewicht detektiert. Dies beweist die Entstehung von kovalent gebundenen Addukten zwischen den Modellsubstanzen und den Mediatorradikalen. Die Adduktbildung erfolgt durch elektrophilen Angriff des nach Wasserstoffatomabstraktion des Mediatorradikals von der Modellsubstanz nun radikalischen Modellsubstanzmoleküls auf in der Lösung vorhandene Violursäuremoleküle. Die Wahrscheinlichkeit, dass die gleichen oder sehr ähnliche Reaktionen mit nativem, ligninhaltigem Zellstoff ablaufen ist sehr groß. Damit gilt als wichtiges Ergebnis festzuhalten, dass der zum Verlust von Mediatormolekülen führende Reaktionsmechanismus ermittelt wurde, dessen Wissen die Entwicklung von Strategien ermöglicht, die diesem entgegenwirken. Dieser Reaktionsmechanismus erklärt auch die RDE-Voltammetrisch ermittelte Reaktionsstöchiometrie von eins zu eins zwischen Violursäureradikalen und Ligninmodellsubstanzen, wenn die Substrate im Unterschuss eingesetzt werden. Daneben wird dieser Mechanismus durch das Auffinden von mediatorunabhängigen Produkten gestützt, die massenspektrometrisch auf chinoide, dimere Moleküle der Substrate hindeuten, die durch Radikaldimerisierungsreaktionen zwischen Substraten gebildet werden. Dimere Mediatormoleküle wurden nicht gefunden. Die Addukte bei Verwendung von Violursäure als Mediator sind allesamt polarer als das Substrat, was die kürzere Retentionszeit auf der RP18-Chromatographiesäule anzeigt. Durch Substitution der

Methylprotonen der Dimethylviolursäure durch Methylgruppen wird der Mediator unpolarer, so dass sich die Retentionszeiten der Addukte in diesem Fall zu längeren Zeiten im Vergleich zu den reinen Substraten verschieben. UV/Vis-Spektrometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Addukte eine starke Absorption im Bereich von 400 nm bzw. 450 bis 500 nm Wellenlänge besitzen, was auch mit bloßen Auge an der Verfärbung der gelben Radikallösung zu einem tiefen Rot nach Substratzugabe zu erkennen ist. Bei den gebildeten Addukten handelt es sich um metastabile Verbindungen, die bei Verwendung von Violursäure als Mediator nach 24 h abgebaut sind, im Fall von Dimethylviolursäure sind die Addukte stabiler. Der Abbau erfolgt wahrscheinlich durch hydrolytischen Angriff im Mediatorbereich des Addukts, was im Fall der Violursäure durch die Aminoprotonen begünstigt wird. In manchen Fällen zeigt die durch die Ionisierung erfolgte Fragmentierung des Addukt-moleküls die gleichen Fragmentmassen, wie die LC-MS Analyse der Probe nach 24 Stunden Reaktionszeit. Dies deutet darauf hin, dass während der Ionisation beschleunigt die gleichen Reaktionen stattfinden wie in der Reaktionslösung. Der Abbau erfolgt nach Auswertung des Fragmentierungsmusters am Mediatormolekül des Addukts. Endprodukte des Abbaus sind Moleküle mit einem Molekulargewicht, das ca. 16 bzw. 30 u über dem des Substratmoleküls liegt, was das verbleiben von Resten der Oximgruppe des Mediators am Substratmolekül anzeigt. Eine einfache, kovalente Bindung über die Oximgruppe sollte relativ instabil sein und wäre eine favorisierte Bruchstelle bei der Ionisierung, was nicht beobachtet wird. Infolge der Stabilität der Adduktverbindungen wird angenommen, dass es nach der Oxidation der Ligninmodellsubstanz durch die Violursäureradikale, und dem elektrophilen Angriff der nun radikalischen Substrate auf das Violursäuremolekül zu Zyklisierungsreaktionen zwischen beiden Molekülen kommt. Zyklisierungsreaktionen vor dem Stattfinden einer Radikalinhibierungsreaktion würde die relative Stabilität der Addukte gegenüber der Ionisierungsreaktion erklären.

Durch ESR-spektrometrische Messungen von Dimethylviolursäureradikalen in Acetonitril bei - 40 °C vor und nach der Zugabe von Ligninmodellsubstanz ist es gelungen eine Veränderung der Radikalsignalstruktur zu detektieren, die auf das Verschwinden der Oximstruktur hindeutet und die Entstehung einer radikalischen N-Hydroxy-Verbindung vermuten lässt. Dies kann als weiteres Indiz gewertet werden, dass es zur Ausbildung einer Adduktverbindung kommt, welche zumindest für einen gewissen Zeitraum radikalisch ist und damit die angenommenen intramolekularen Zyklisierungsreaktionen eingehen kann. Als Resultat dieser Forschung sind unter Berücksichtigung der neuen Ergebnisse Reaktionsschemata vorgeschlagen worden (siehe Kap. 5.3.2). Bei den angenommenen Zyklisierungsreaktionen muß die Möglichkeit der radikalischen Delokalisierung über das α -Kohlenstoffatom bis zur benachbarten Carbonylgruppe berücksichtigt werden, so dass mehrere Reaktionsverläufe denkbar sind. Die Kenntnis der ablaufenden Reaktionen ermöglicht es nun Strategien zu verfolgen, welche das Konzept der mediatorgestützten elektrochemischen Delignifizierung weiterentwickeln. Ein Ansatz ist die additive Zugabe eines selektiv reagierenden Radikalfängers, der inert gegenüber den Mediatorradikalen ist, die induzierten radikalischen Zentren im Lignin jedoch abfängt und somit den Mediatorverlust vermindert. Der Radikalfänger sollte die Polarität des Ligninbausteins erhöhen, so dass die Löslichkeit von größeren Fragmenten gefördert wird. Mit der Kenntnis der

Adduktbildung, die farbvertiefend wirkt und damit kontraproduktiv ist, kann nun auch die nachgeschaltete alkalische Extraktion durch Zugabe von Additiven speziell auf die Entfärbung dieser neu entstandenen Chromophore ausgerichtet werden, wobei sich die Verwendung von geringen Mengen Wasserstoffperoxid als ein erfolgversprechender Anfang zeigte. Weiterhin besteht durch die nun etablierten Methoden die Möglichkeit innerhalb kurzer Zeit potentielle, neue Mediatoren auf die wesentlichen Anforderungen für die EMB-Bleiche zu überprüfen und deren Reaktionsverhalten zu analysieren. Der Einsatz von Mediatormischungen oder der sukzessive Einsatz verschiedener Mediatoren birgt weiteres Potential zur Weiterentwicklung der Methode.

7 RESÜMEE

Das EMB-Verfahren stellte in Kombination mit Sauerstoffbleichverfahren eine realistische Alternative zu konventionellen Chlorbleichverfahren da. Die erheblichen Gesundheits- und toxikologischen Probleme, an denen Lebewesen am Ende der Nahrungskette nach 50 Jahren Chlorchemie leiden, fordern eine massive Verringerung der Chlororganica-Emissionen. Die ökonomische Sichtweise der letzten 10 Jahre wird in Zukunft wieder an ökologischer Verträglichkeit gemessen werden, wenn Schwellenländer mit großen Zellstofffabriken wie Indonesien, Indien, Russland die Chloremissionen beschränken werden. Wenn die Kosten für Umweltsanierungen den Gewinn übersteigen, werden alternative Bleichmethoden die einzige ökonomische Möglichkeit für eine marktwirtschaftliche Produktion sein. Der Verzicht auf Einweg-Techniken, wie es enzymatische Verfahren darstellen und die variablen Einsatzmöglichkeiten des EMB-Verfahrens an bereits bestehenden Anlagen, machen es als Zukunftstechnologie interessant. Diese Perspektiven rechtfertigen die wissenschaftliche Erforschung der Prozessschritte, sowie die Entwicklung von Kontrollmethoden zur Optimierung des Prozesses. Die vorgelegte Arbeit stellt einen Spagat zwischen der Vorstellung einer auf der EMB-Methode basierenden, funktionierenden Demonstrationsanlage und der wissenschaftlichen Erforschung der Reaktionsmechanismen dar. Die Anlage wurde in verschiedenen Entwicklungsstufen auf derACHEMA 2000 in Frankfurt, auf der Hannovermesse 2001, auf der Hannovermesse 2002 und der IFAT 2002 in München der Öffentlichkeit vorgestellt. Das breite Fachpublikumsinteresse aus den Bereichen Zellstoff und Papier, Textil und Abwasserreinigung aus dem In- und Ausland signalisierte den Bedarf an neuen Techniken in diesen Bereichen. Besonderes Interesse schlug uns aus den oben genannten Ländern entgegen, da die alarmierenden Berichte von Vergiftungserscheinungen der Bevölkerung die dortige Politik aufhören ließen und Schutzmaßnahmen angekündigt wurden. Die Erforschung der EMB-Reaktionsmechanismen als extrem selektives und schonendes Delignifizierungsverfahren hilft die ideale Kombination mit den aggressiveren Sauerstoffbleichverfahren auf Basis von Wasserstoffperoxid und Ozon zu finden. Denn nur ein kostengünstiger Gesamtbleichprozess unter Erhalt von weißem, hochreißfestem und farbechtem Zellstoff wird langfristig die Chlorbleiche verdrängen können.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Swedish Forest Industries Federation, Stockholm, Sweden, **2002**
- [2] BUND, *Pressemitteilung*, „Verbrauchertäuschung mit "chlorfrei" / Papierhersteller "spielen" mit Chlor-Grenzwerten“, **20.07.1999**
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, Profile of the Pulp and Paper Industry, *EPA/310-R-95-015*, **1995**
- [4] Th. Colborn, F.S. vom Saal, A.M. Soto: Developmental Effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans, *Environmental Health Perspectives* **1993**, 101 (5), 378-384
- [5] G. Eisenbrand, M. Metzler, *Toxikologie für Chemiker*, Stuttgart **1994**
- [6] R. Hall, M. Besser, *Fundamentals of Clinical Endocrinology*, Fourth Edition, London, Melbourne and New York **1989**
- [7] J.D. McKinney, C.L. Waller, Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues, *Environmental Health Perspectives* **1994**, 102 (3), 290-297
- [8] J.A. McLachlan, R.R. Newbold, C.T. Teng, K.S. Korach in: Th. Colborn, C. Clement: Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection, *Princeton Scientific Publishing Co., Inc.*, Princeton, New Jersey, **1992**, 107-112
- [9] W. Schwarz, A. Leisewitz, „Greenpeace Studie Chlor macht Krank“, *Greenpeace e.V.*, Hamburg, **1995**
- [10] D. Henschler, „*Toxikologie chlororganischer Verbindungen. Der Einfluß von Chlorsubstituenten auf die Toxizität organischer Moleküle*“, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1994**
- [11] D.C. Pryke, P. J. Bouree, P. Winter, C. Mickowski, The Impact of Chlorinedioxide Delignification Pulp Manufacturing and Effluent Characteristics at Grande Prairie Alberta, *Pulp & Paper Canada* **1994**, 95 (6), 230-237
- [12] L. Roy-Acrand, F. S. Archibald, Direct Dechlorination of Chlorophenolic Compounds by Laccases from *Trametes (Coriolus) vericolor*, *Enzyme Microb. Technol.* **1991**, 13 (3), 194-203
- [13] T. L. Wiesemann, The environmental Impact of complete Chlorine dioxide Substitution, *Proceedings of the NCASI Technical Workshop, Effects of alternative Pulping and Bleaching Process on Production and Bioavailability of Chlorinated organics*, Washington D. C., **1994**

-
- [14] B. F. Griggs, T. P. Gandek, M. A. Pikulin, A. Rosen, Environmentally Improved process for Bleaching Lignocellulosis Materials with Ozone, *US Pat. 5164043*, **1992**
- [15] J. Basta, L. Holtinger, P. Lundgren, H. Fasten, *In: Proc. of the Int. Pulp Bleaching Conf., Stockholm, Sweden* **1991**, 3, 23
- [16] K. Poppius-Levlin, R. Mustonen, T. Huovila, J. Sundquist, MILOX Pulping with Acetic Acid/Peroxyacetic Acid, *Pap. Puu.* **1991**, 73 (2), 154
- [17] R. Bourbonnais, M. G. Paice, Oxidation of Non-phenolic substrates an expanded role for Laccase in Lignin Biodegradation, *FEBS Lett.* **1990**, 267, 99-102
- [18] H. P. Call, I. Mücke, History, Overview and Applications of Mediated Lignolytic Systems, Especially Laccase-Mediator-Systems, *J. Biohecnol.* **1997**, 53, 163-202
- [19] Novo Nordisk, Enhancement of Laccase Reaction with aromaticring-containing Organic Compounds and Use of Enzyme Compositions in Detergents and for Water Purification and Pulp Bleaching, **WO 95/04126**,
- [20] H. Jakob, N. Nimmerfroh, N. J. Mahwah, M. Grosso, A. Küver, Verfahren zum Delignifizierung und Bleichen von Zellstoffen unter Verwendung elektrochemisch oxidierbarer organischer Verbindungen, *DE 197 42 748 A1*, **1999**
- [21] P. Bajpai, P. K. Bajpai, Reduction of Organochlorine Compounds in Bleach Plant Effluents, in: T. Scheper (edn) *Biotechnologie in the Pulp and Paper Industry*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1997**, 213
- [22] R. Pfaller, M. Amann, J. Freudenreich, Analysis of laccase and mediator interactions in the laccase mediator system, *7th Internatl. Conf. on Biotechnol. in the Paper and Pulp Industrie*, Vancouver **1998**, Vol. A, A99-A102
- [23] C. Padtberg, H.C. Kim, M. Mickel, S. Bartling, Electrochemical Delignification of Softwood Pulp with Violuric Acid, *Tappi J.* **2001**, 84 (4), 68
- [24] N. Hampp, System and Process for the electrochemical Cleavage of Compounds, *GE Pat.197 23 889 A1*, **1997**
- [25] C. Padtberg, Entwicklung und Optimierung neuer Delignifizierungsverfahren auf Basis elektrochemisch aktivierter Mediatoren, *Dissertation Universität Marburg*, **1999**
- [26] H.C. Kim, α , α' -Dicarbonyl.Oxime: Eigenschaften und Anwendung in der elektrochemischen Delignifizierung, *Dissertation Universität Marburg*, **2001**
- [27] M. Mickel, Trionmonoxime als Mediatoren für die elektrochemische Delignifizierung, *Diplomarbeit Universität Marburg*, **1998**
- [28] H.C. Kim, M. Mickel, S. Bartling, N. Hampp, Electrochemically mediated bleaching of pulp fibers, *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 799-805

- [29] K. Scheffler, H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz Grundlagen und Anwendungen in der organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, **1970**.
- [30] F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**
- [31] F. Bär, A. Berndt, K. K. Dimroth, *Chem. in unserer Zeit* **1975**, 9, 43
- [32] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823
- [33] B. Speiser, *Chem. in unserer Zeit* **1981**, 15, 62
- [34] A.J. Baard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition **2000**, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim
- [35] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie 3. Aufl.*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**
- [36] H. Engelhardt, *Hochdruckflüssigkeitschromatographie*, Springer-Verlag, Berlin **1975**
- [37] W. Gottwald, *RP-HPLC für Anwender*, Verlag Chemie, Weinheim, **1993**
- [38] G. Aced, H.J. Möckel, *Liquidchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1991**
- [39] K. Aitzmüller, *Practice of high performance liquidchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**
- [40] R. Willoughby, E. Sheehan, S. Mitrovich, *A Global View of LC/MS: How to solve your most challenging analytical problems*, Global View Publishing, Pittsburgh, Pennsylvania, First Edition, **1998**
- [41] M.P. Balogh, Commercialization of LC-MS: A Successful Decade in Review, *LC,GC International* **1997**, 11, 728-737
- [42] T.R. Covey, E.D. Lee, A.P. Bruins, J.D. Henion, Liquid Chromatography / Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **1986**, 58 (14), 1451A-1461A
- [43] S. Kölliker, M. Oehme, HPLC-MSn: HPLC kombiniert mit multipler Ionenfallen-Massenspektrometrie (Msn), ein Durchbruch für die Spurenanalytik und Strukturaufklärung im ng-Bereich?, *Labo-Trend* **1997**, 20-26
- [44] P. Kebarle, L. Tiang, From ions in solution to ions in the gas phase: The mechanism of electrospray mass spectrometry, *Anal. Chem.* **1993**, 65 (22), 972A-986A
- [45] B.A. Thomson, J.V. Iribarne, Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71 (11), 4451-4463
- [46] J.V. Iribarne, B.A. Thomson, On the evaporation of small ions from charged droplets, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64 (11), 2287-2294
- [47] M. Dole, L.L. Mack, R.L. Hines, Molecular Beams of Macroions, *J. Chem. Phys.* **1968**,

- 49 (5), 2240-2249
- [48] S.A. McLuckey, G.J. Van Berkel, D.E. Goeringer, G.L. Glush, Ion Trap Mass Spectrometry of Externally Generated Ions, *Anal. Chem.* **1994**, 66 (13), 689A-696A
- [49] S.A. McLuckey, G.J. Van Berkel, D.E. Goeringer, G.L. Glush, Ion Trap Mass Spectrometry: Using High-Pressure Ionization, *Anal. Chem.* **1994**, 66(14), 737A-743A
- [50] S.Y. Lin, C.W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, **1992**, 50ff
- [51] F. Nakatsubo, K. Sato, T. Higuchi, Synthesis of Guaiacylglycerol- β -guaiacyl Ether, *Holzforschung* **1975**, 29, 165-168
- [52] W.A. Cote Jr., *Wood ultrastructure*, Univ. Of Washington Press, Seattle, **1967**
- [53] D.S. Argyropoulos, S.B. Menachem in "Advances in Biochemical Engineering Biotechnology; Biotechnology in the Pulp and Paper Industry", Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York **1997**, 127ff
- [54] W. Baumann, B. Herberg-Liedtke, *Papierchemikalien: Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1994**
- [55] J. Gierer, I. Norén, Über die Reaktionen des Lignins bei der Sulfatkochung, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 1713-1729
- [56] L.B. Sonnenberg in *Chlorine and Chlorine Compounds in the Paper Industry, Overview of Ozone Bleaching*, Chelsea, Michigan, Ann Arbor Press **1998**
- [57] B.E. Karp, R.M. Trozenski, Non-Chlorine Bleaching Alternatives: A Comparison between ozone and sodium hypochlorite bleaching of dyed paper, *International Bleaching Conference*, **1996**, 425-431
- [58] R. Bourbonnais, D. Leech, M.G. Paice, Electrochemical analysis of the interactions of laccase mediators with lignin model compounds, *BBA* **1998**, 1379, 381-390
- [59] K. Poppius-Levin, W. Wang, T. Tamminen, B. Hortling, L. Viikari, M.-L. Niku-Paavola, Effects of Laccase / HBT Treatment on Pulp and Lignin Structures, *J. of Pulp and Paper Science* **1999**, 25 (3), 90-94
- [60] H. Jakob, M. Del Grosso, A. Küver, N. Nimmerfroh, U. Süss, Delignifizierung von Zellstoffen mit Laccase und Mediator - ein Konzept mit Zukunft?, *Das Papier* **1999**, 2, 85-95
- [61] H. Căldăraru, A. Caragheorgheopol, V.E. Sahini, Electron Spin Resonance Study of the Iminoxy Radicals of Some Pyrimidine Derivatives, *J. Magn. Reson.* **1973**, 11, 335-343

- [62] F. Xu, J.J. Kulys, K. Duke, K. Li, K. Krikstopaitis, H.-J. W. Deussen, E. Abbate, V. Galinyte, P. Schneider, Redox Chemistry in Laccase-Catalyzed Oxidation of N-Hydroxy Compounds, *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, 66(5), 2052-2056
- [63] J. Freudenreich, M. Amann, E. Fritz-Langhals, J. Stohrer, *Proc. Int. Pulp Bleaching Conf.*, Helsinki, **1998**, 71
- [64] Y. Sano, Hydrolysis of Lignin with Dioxane and Water, *Mokuzai Gakkaishi* **1975**, 21 (9), 508-519
- [65] J.H. Boyer, Increasing the Index of Covalent Oxygen Bonding at Nitrogen Attached to Carbon, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 495-561
- [66] J.N. Herak, J.J. Herak, Electron Paramagnetic Study of Thermal Decomposition of molecules. I. Barbituric Acid Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (22), 7646-7649
- [67] H. Nimz, Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 313
- [68] P. Parpot, A.P. Bettencourt, A.M. Carvalho, E.M. Belgsir, Biomass conversion: attempted electrooxidation of lignin for vanillin production, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 727-731
- [69] K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig, "Lignins", John Wiley & Sons Inc., New York, **1971**, 165-240
- [70] T. Higuchi, M. Tanahashi, F. Nakatsubo, *Wood Research* **1973**, 54, 9-18
- [71] E. Steckhan in: Topics in Current Chemistry, Electrochemistry I; *Organic Syntheses with Electrochemically Regenerable Redox Systems*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York **1987**, 142, 57ff
- [72] J. Nikolic, E. Exposito, J. Iniesta, J. Gonzalez-Garcia, V. Montiel, Theoretical Concepts and Applications of a rotating Disc Electrode, *J. Chem. Educat.* **2000**, 77 (9), 1191-1194
- [73] P.L. Hagans, P.M. Natishan, B.R. Stoner, W.E. O'Grady, Electrochemical Oxidation of Phenol Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (7), E298-E301
- [74] CH. Comninellis, C. Pulgarin, Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment, *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 703-708
- [75] M.P. Soriaga, A.T. Hubbard, Determination of the Orientation of Adsorbed, Molecules at Solid-Liquid Interfaces by Thin-Layer Electrochemistry: Aromatic Compounds at Platinum Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2735-2742
- [76] M. Gattrell, D.W. Kirk, A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (6), 1534-1540

- [77] R.H. Wopschall, I. Shain, Effects of adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography, *Anal. Chem.* **1967**, 39, 1514
- [78] R.S. Nicholson, I. Shain, Theory of stationary Electrode Polarography, *Anal. Chem.* **1964**, 36 (4), 706-723
- [79] A.E.G. Cass, G. Davis, G.D. Francis, H.A.O. Hill, W.J. Aston, I.J. Higgins, E.V. Plotkin, L.D.L. Scott, A.P.F. Turner, Ferrocene-Mediated Enzyme Electrode for Amperometric Determination of Glucose, *Anal. Chem.* **1984**, 56 (4), 667-671
- [80] A. Cyr, F. Chiltz, P. Jeanson, A. Martel, L. Brossard, J. Lessard, H. Ménard, Electrocatalytic hydrogenation of lignin models at Raney nickel and palladium-based electrodes, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 307-314
- [81] A.M. Kamel, P.R. Brown, B. Munson, Effects of Mobile-Phase Additives, Solution pH, Ionization Constant, and Analyte Concentration on the Sensitivities and Electrospray Ionization Mass Spectra of Nucleoside Antiviral Agents, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5481-5492
- [82] D. Temesi, B. Law, The Effect of LC Eluent Composition on MS Responses Using Electrospray Ionization, *LC-GC International* **1999**, March, 175-180
- [83] S. Zhou, M. Hamburger, Formation of Sodium Cluster Ions in Electrospray Mass Spectrometry, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.* **1996**, 10, 797-800
- [84] M. Jemal, R.B. Almond, D.S. Teitz, Quantitative Bioanalysis Utilizing High-performance Liquid Chromatography / Electrospray Mass Spectrometry via Selected-ion Monitoring of the Sodium Ion Adduct $[M+Na]^+$, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.* **1997**, 11, 1083-1088
- [85] J.M.E. Quirke, C.L. Adams, G.J. Van Berkel, Chemical Derivatization for Electrospray Ionization Mass Spectrometrie. 1. Alkyl Halides, Alcohols, Phenols, Thiols, and Amines, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1302-1315
- [86] J.E. Leonard, P.C. Scholl, T.P. Steckel, S.E. Lentsch, M.R. Van De Mark, Electrochemical Oxidation of Alcohols: Part II Preparative Anodic Oxidation of Secondary Alkanols Employing Lithium Nitrate, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4695-4698
- [87] U. Westermark, B. Samuelsson, K. Lundquist, Homolytic cleavage of the β -ether bond in phenolic β -O-4 structures and its significance in high-yield pulping and lignin analysis, *Nordic Pulp and Paper Research J.* **1997**, 12 (3), 150-154
- [88] A.R. Forrester, R.H. Thomson, Nitroxide Radicals. Part II. The Oxidation of Phenols to Quinones by Stable Nitroxide Radicals, *J. chem. Soc.* **1966**, C, 1844-1845

- [89] S. Omori, M. Aoyama, A. Sakakibara, Hydrolysis of Lignin with Dioxane-Water. Reaction of β -O-4 Lignin Model Compounds in the Presence of Carbohydrates, *Holzfor-schung* **1998**, 52, 391-397
- [90] L. Heuts, G. Gellerstedt, Oxidation of guaiacylglycerol- β -guaiacyl-ether with alkaline hydrogen peroxide in the presence of kraft pulp, *Nordic Pulp Pap. Res. J.* **1998**, 13 (2), 107-111
- [91] J.L. Brokenshire, J.R. Roberts, K.U. Ingold, Kinetic Applications of Electron Para-magnetic Resonance Spectroscopy. VII Self-Reactions of Iminoxy Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (20), 7040-7049
- [92] J. Panell, *Chem. Ind.* **1962**, 1797
- [93] T. Oniki, T. Takahama, Free Radicals Produced by the Oxidation of Compounds Con-taining Syringyl and Guaiacyl Groups, *Mokuzai Gakkaishi* **1997**, 43 (6), 493-498
- [94] T.J. Stone, W.A. Waters, Aryloxy-Radicals. Part I. Electron Spin Resonance Spectra of Radicals from Some Substituted Monohydric Phenols, *J. Chem. Soc.* **1964**, 213-218
- [95] T. Oniki, T. Takahama, Free Radicals Produced by the Oxidation of Dioxane Lignins, *Mokuzai Gakkaishi* **1997**, 43 (6), 499-503
- [96] E.S. Caldwell, C. Steelink, Phenoxy Radical Intermediates in the Enzymatic Degradati-on of Lignin Model Compounds, *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, 184, 420-431
- [97] C. Steelink, Stable Phenoxy Radicals Derived from Phenols Related to Lignin, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (9), 2056-2057
- [98] R.W. Rex, Electron Paramagnetic Resonance Studies of Stable Free Radicals in Lignins and Humic Acids, *Nature* **1960**, 188, 1185-1186
- [99] R. Bourbonnais, M.G. Paice, Oxidation of non-phenolic substrates; an expanded role for laccase in lignin biodegradation, *FEBS Letters* **1990**, 267 (1), 99-102
- [100] K. Li, F. Xu, K.-E.L. Eriksson, Comparison of Fungal Laccases and Redox Mediators in Oxidation of a Nonphenolic Lignin Model Compound, *Appl. Environ. Microbiol.* **1999**, 65 (6), 2654-2660
- [101] J. Gierer, Basic Principles of Bleaching Part 1: Cationic and Radical Processes, *Holzfor-schung* **1990**, 44, 387-394
- [102] J. Gierer, Chemical Aspects of Kraft-Pulping, *Wood Sci. Technol.* **1980**, 14, 241-266

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. N. Hampp, für die interessante Themenstellung, die vielseitigen analytischen Möglichkeiten des Arbeitskreises, für das sehr gute Arbeitsverhältnis sowie die fortwährende Unterstützung.

Katja, für die uneingeschränkte Unterstützung und Motivation.

Meinen langjährigen E-Chemie Kollegen Dr. Hee-Cheol Kim und Sandra Bartling, für die Freundschaft, die hervorragende Zusammenarbeit auch in messtechnischen Stresszeiten, die Hilfsbereitschaft wenn Zeitnot herrschte und die immer dagewesene lockere, witzige Atmosphäre beim Kaffee oder beim Bierchen oder auch beim Grillen in Bartlings-Home. Hee-Cheol danke ich besonders für die fachlichen Diskussionen, woraus immer etwas Sinnvolles hervorging und seine unvergleichliche Ruhe, die er mit den Worten "*Markus, mach es langsam*" versuchte auf mich zu übertragen, wenn ich mal wieder konfus drei Sachen gleichzeitig machen wollte.

Dr. Frank Noll, den ich voller Bewunderung als den Literaturgott bezeichne, denn er kannte sogar *Mokuzai Gakkaishi*. Wenn ich hilflos ein Paper suchte, eine ISSN oder auch nur mit der UB nicht zurecht kam war er stets ein hilfsbereiter Ansprechpartner. Bei einer Whiskeyprobe weihte er mich in den Genuss dieses Getränkes ein, welches ich vorher für ungenießbar hielt und mit Cola verdünnte, wenn's nichts anderes gab. Doch seine beachtliche Sammlung erlesener Sorten bekehrte mich und führte mich zum Glenmorangie; es steht übrigens noch eine angekündigte Probe aus. Er war auch der Erste, der mich montags darauf hinwies, dass das Handballspiel vom Wochenende ja doch wieder verloren wurde.

Meinem Ex-Kollegen Dr. Christoph Padtberg, dem Vollstrecker der Wackerberichte. Er weihte mich in die Geheimnisse von Word-Perfect ein und hieß mich, Boxen immer an den Absatz zu binden. Unruhe kam nur nach Toffifee-Genuss auf.

Sabrina und Diana für die Hilfsbereitschaft bei den zahlreichen Versuchen.

Frau Hennen, die sich toll um die Mannschaft kümmert, sie gegen die Bürokratie abschirmt und unter meinem Bestellchaos im Vorfeld der Messen leiden musste.

Dem Rest der Arbeitsgemeinschaft mit Martin Neebe, Thorsten Juchem, Thorsten Fischer, Klaus Book, Nina Schromczyck, Marco Hill und den Ex-Mitgliedern Markus Sanio, Arne Seitz, Tillman Kottke, Frank Schneider, Klaus Anderle, Klaus Padtberg und Ulrika Settele.

Ganz besonders der mechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Dreher, mit Herrn Max, Andreas, Stefan und Christoph ohne deren Leistung und Engagement keine Messeteilnahme möglich gewesen wäre. Zudem hat die Werkstatt sich für mich im Laufe der Zeit zu einem gerne genutzten Ort für Plaudereien, besonders über Radsport und die Tour de France, entwickelt.

Der Elektronikwerkstatt unter Leitung von Herrn Kröschel, die mit viel elektronischem Verständnis und Detaillösungen unsere Anlagen zum Laufen brachten.

Alle, die nicht genannt wurden, aber trotzdem Ihren Teil zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.